

# **Rückkontaktbildung von CdTe-Solarzellen: Mechanismen und elektronische Eigenschaften**

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Bettina Späth**

aus Darmstadt

2007

Referent: Prof. Dr. W. Jaegermann  
Korreferent: Prof. Dr. H. von Seggern

---

D17

---

Tag der Einreichung: 01.06.2007  
Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.2007

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>I</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Barrierenbildung an Halbleitergrenzflächen</b>	<b>11</b>
2.1	Definition und Bezugsgrößen . . . . .	11
2.1.1	Barrieren . . . . .	11
2.1.2	Oberflächenpotentiale . . . . .	13
2.2	Modelle zur Beschreibung der Bandanpassung . . . . .	13
2.2.1	Die Elektronenaffinitätsregel . . . . .	13
2.2.2	„Fermi-Level-Pinning“ . . . . .	16
2.3	Weitere Modelle mit Grenzflächenzuständen . . . . .	18
2.3.1	Metall/Halbleiter-Grenzflächen . . . . .	18
2.3.2	Halbleiter-Heterogrenzflächen . . . . .	21
2.4	Reale Grenzflächen . . . . .	21
2.5	Stromtransport über Halbleiter-Grenzflächen . . . . .	22
2.5.1	Transportmechanismen . . . . .	23
2.6	Bezug zur aktuellen Fragestellung . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Grundlagen der Photovoltaik</b>	<b>31</b>
3.1	Funktionsprinzip einer Solarzelle . . . . .	31
3.2	Die Kennlinie einer Solarzelle . . . . .	32
3.2.1	Strom-Spannungskennlinie des pn-Übergangs . . . . .	33
3.2.2	Weitere Kenngrößen einer Solarzellenkennlinie . . . . .	34
3.2.3	pn-Übergang mit Störstellen-Rekombination (2-Dioden-Modell)	36
3.2.4	Ersatzschaltbild: Der Effekt von Serien- und Parallelwiderstand	36
3.2.5	Einfluss des Rückkontakts auf die Kennlinie . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Die polykristalline CdTe-Dünnschichtsolarzelle</b>	<b>41</b>
4.1	Aufbau der CdTe-Solarzelle . . . . .	43
4.1.1	Die TCO-Schicht . . . . .	44
4.1.2	Die CdS-Fensterschicht . . . . .	45
4.1.3	Die CdTe-Absorberschicht . . . . .	45
4.1.4	Der Rückkontakt . . . . .	49
4.2	Alternative Rückkontakte . . . . .	49
4.2.1	Kupferhaltige Rückkontakte . . . . .	50

4.2.2	Verwendung von dotierten ZnTe-Schichten als Rückkontakt . . .	53
4.2.3	Verwendung von Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> als Rückkontakt . . . . .	57
<b>II</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>Präparation und Analyse</b>	<b>61</b>
5.1	Integration von Probenpräparation und Analyse: Das Daisy-Sol . . . .	61
5.2	Schichtpräparation im Vakuum . . . . .	63
5.2.1	Thermisches Verdampfen . . . . .	63
5.2.2	Dotierung von ZnTe mittels Stickstoffplasma . . . . .	64
5.2.3	Magnetron-Sputtern . . . . .	65
5.3	Experimentelle Grundlagen . . . . .	65
5.3.1	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	66
5.3.2	Bestimmung der Bandanpassung mittels Photoelektronenspek- trokopie . . . . .	72
5.3.3	IU-Kennlinien . . . . .	73
5.4	Fertigung von CdTe-Solarzellen . . . . .	74
<b>III</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>77</b>
<b>6</b>	<b>Kupferhaltige Rückkontakte</b>	<b>79</b>
6.1	Untersuchungen von kupferhaltigen Rückkontakten für die CdTe-Solar- zelle . . . . .	79
6.1.1	Die CdTe/Cu-Grenzfläche . . . . .	80
6.1.2	Zusammenfassung und Banddiagramm der CdTe/Cu-Grenzfläche	84
6.1.3	Elektronische und strukturelle Untersuchungen von Cu <sub>2-x</sub> Te- Schichten . . . . .	86
6.1.4	Die Cu <sub>2-x</sub> Te/CdTe-Grenzfläche . . . . .	90
<b>7</b>	<b>Kupferfreie Rückkontakte</b>	<b>95</b>
7.1	ZnTe als Rückkontakt für die CdTe-Solarzelle . . . . .	95
7.1.1	Aufgedampfte ZnTe-Schichten . . . . .	95
7.1.2	Die Dotierung von ZnTe mittels Stickstoffplasma . . . . .	98
7.1.3	Die CdTe/ZnTe-Grenzfläche . . . . .	99
7.1.4	Solarzellen mit ZnTe:N als Zwischenschicht . . . . .	103
7.2	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> als Rückkontakt für die CdTe-Solarzelle . . . . .	115
7.2.1	Vergleich von gedampften zu gesputterten Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Schichten . .	115
7.2.2	Die CdTe/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -Grenzfläche . . . . .	118
7.2.3	Solarzellen mit Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> als Zwischenschicht . . . . .	125
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>129</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>

<b>Anhang</b>	<b>I</b>
<b>Danksagung</b>	<b>III</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>V</b>
<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>	<b>VII</b>



---

# 1 Einleitung

Gegenwärtig ist die Nutzung von Solarzellen durch die Diskussion des Klimawandels und durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) in der Vordergrund gerückt. Deutschland gilt als zweitgrößter Hersteller von Photovoltaikanlagen, deswegen ist die Solarzellenproduktion auch von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Ziel ist es hierbei, eine möglichst effiziente, langzeitstabile und kostengünstige Solarzelle herzustellen. Solarzellen aus kristallinem Silizium liefern den höchsten Wirkungsgrad von bis zu 24,7 %, können aber nur mit großem Aufwand und hohen Kosten hergestellt werden (10 €/W). Diese Zellen haben eine Energierückzahlzeit<sup>1</sup> von ca. 3-4 Jahren. Eine gute Alternative dazu sind die Dünnschichtsolarzellen wie die CdTe-Dünnschichtsolarzelle, die deutlich günstiger (1,21 €/W [1]) und mit geringeren Energierückzahlzeiten ( $\approx 1$  Jahr) hergestellt werden können. CdTe mit einer Bandlücke von 1,49 eV ist ideal zum Einfangen des Sonnenspektrums und hat einen hohen Absorptionskoeffizienten. Damit sollte bei einer Absorberschichtdicke von 1-2  $\mu\text{m}$  ein Wirkungsgrad von 30 % möglich sein. Erreicht wurden nach 30-jähriger Untersuchung und Optimierung bisher 16,5 % im Labormaßstab und bis zu 10 % mit einem kommerziell hergestelltem Modul (60x120 cm).

Da die Optimierung der CdTe-Solarzelle in vielen Fällen nur empirisch erfolgte, soll die detaillierte Untersuchung grundlegender Aspekte der CdTe-Solarzelle einige Probleme klären. Durch die Untersuchung der Wirkungsweise und der Produktionsschritte soll die Effizienz dieser robusten und einfach herzustellenden Solarzelle verbessert werden. Im Einzelnen werden im Fachgebiet Oberflächenforschung (Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt) folgende Aspekte untersucht und verbessert:

- Optimierung des TCO-Fensters zur Verbesserung des elektrischen Kontakts sowie Untersuchung der Nukleation und des Wachstums aufwachsender Schichten.
- Verringerung der CdS-Schichtdicke, um einen Verlust der Strahlungsausbeute zu vermeiden.
- Verringerung der CdTe-Schichtdicke um Materialkosten zu sparen und den Se-

---

<sup>1</sup>Die Zeitspanne, die eine Solaranlage benötigt, um soviel Energie zu erzeugen, wie für ihre Herstellung benötigt wurde.

rienwiderstand zu reduzieren.

- **Vermeidung des nasschemischen Ätzschrittes (Unterbrechung des Vakuums in der Produktionskette, großer technologischer und finanzieller Aufwand, mangelhafte Reproduzierbarkeit) vor der Abscheidung des metallischen Rückkontakts.**
- **Untersuchung alternativer Rückkontakte mit verbesserten Kontakteigenschaften.**
- Ein grundlegendes Verständnis der elektronischen Eigenschaften aller vorhandenen Ober- und Grenzflächen der CdTe-Solarzelle.
- Zusammenhang zwischen Prozessierung und elektronischer Struktur der CdTe-Solarzelle.

In dieser Arbeit wurde vor allem die Verbesserung der Rückkontakteigenschaften untersucht, wie in der obigen Aufzählung hervorgehoben. Industriell wird zur Kontaktierung am Rückkontakt ein nasschemischer Ätzprozess vor der Metallisierung angewandt, der durch die Verwendung geeigneter Halbleiter als Rückkontaktmaterial vermieden werden soll. Dazu wird die Kontaktbildung dieser alternativen Rückkontakte ( $\text{ZnTe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) auf CdTe untersucht. Ebenso werden vollständige Solarzellen mit diesen Materialien als Rückkontakt hergestellt und charakterisiert.

Die besten CdTe-Solarzellen werden mit kupferhaltigen Rückkontakt hergestellt. Das Kupfer wird allerdings für die Degradation der Zellen mit der Zeit verantwortlich gemacht. Deswegen sollen diese kupferhaltigen Rückkontakte vermieden werden. Ausführliche Untersuchungen an kupferhaltigen Rückkontakten wurden durchgeführt, um den Dotiermechanismus von Kupfer in CdTe sowie die verbesserten Kontakteigenschaften aufzuklären. Dabei soll die positive Rolle des Kupfers geklärt werden, so dass ähnliche Eigenschaften mit andere Materialien erreicht werden können.



Teil I

# Grundlagen



---

## 2 Barrierenbildung an Halbleitergrenzflächen

Die zentrale Aufgabe dieser Arbeit ist die Untersuchung der elektronischen Kontakteigenschaften von CdTe zu verschiedenen Halbleitern bzw. Metallen. Im Folgenden werden die dazu nötigen Begriffe und Größen präsentiert (Kap. 2.1) sowie verschiedene Modelle zur Beschreibung von Bandanpassungen vorgestellt (Kap 2.2). Im letzten Kapitel wird der Stromtransport über Halbleitergrenzflächen beschrieben. Auf die grundlegenden Eigenschaften von Halbleitern wird hier nicht näher eingegangen. Hierzu sei auf die zahlreichen Lehr- und Fachbücher verwiesen [2–6].

### 2.1 Definition und Bezugsgrößen

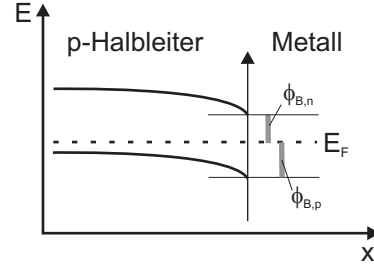
#### 2.1.1 Barrieren

Die elektronischen Eigenschaften von Halbleitergrenzflächen werden üblicherweise in sogenannten Energiediagrammen dargestellt. In diesen wird die Energie des Valenzbandmaximums und des Leitungsbandminimums als Funktion des Ortes gezeichnet. Im Allgemeinen weisen unterschiedliche Materialien unterschiedliche energetische Lagen des Valenzbandmaximums und Leitungsbandminimums auf. An Grenzflächen zwischen zwei Materialien treten daher Diskontinuitäten im Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum auf. Diese werden als Barrieren bezeichnet. Bei Metallen wird anstelle des Valenzbandmaximums oder Leitungsbandminimums das Fermi-niveau verwendet, da dies sowohl dem höchst besetzten als auch dem niedrigsten unbesetzten Niveau entspricht. Zusätzlich zu Barrieren können die Bänder in der Nähe einer Grenzfläche aufgrund des Ladungsausgleichs zwischen den Kontaktmaterialien Bandverbiegungen ausbilden. Eine Bandverbiegung kann die Folge einer Barriere sein, aber nicht umgekehrt. Es gibt auch Barrieren ohne Bandverbiegung.

Die Barriere eines Metall/Halbleiterkontakts wird infolge der grundlegenden Arbeiten von Walter Schottky als „Schottky-Barriere“ bezeichnet und je nach Leitfähig-

**Abbildung 2.1:**

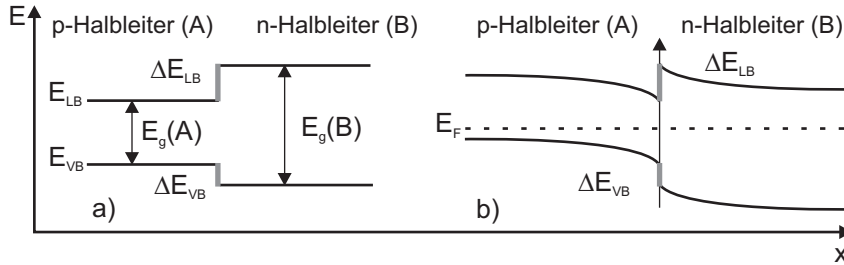
**Barrieren an einer p-Halbleiter/Metall-Grenzfläche. Als Barrieren werden die Sprünge im Verlauf der Bänder an der Grenzfläche bezeichnet. Sie sind unabhängig von der Dotierung.**



keitstyp des Halbleiters (n oder p) mit  $\Phi_{B,n}$  bzw.  $\Phi_{B,p}$  bezeichnet (Abb. 2.1). Sie sind unabhängig von der Dotierung. Die Dotierung eines Halbleiters ist im Banddiagramm an der Lage des Fermi-niveaus fern der Grenzfläche in der Bandlücke zu erkennen. Die Summe der Barrierenhöhe für n- und p-Halbleiter entspricht der Bandlücke  $E_g$  des Halbleiters:

$$\Phi_{B,n} + \Phi_{B,p} = E_g \quad (2.1)$$

Barrieren an Halbleiter-Heterogrenzflächen werden als Leitungsband- und Valenzband-Diskontinuitäten  $\Delta E_{LB}$  und  $\Delta E_{VB}$  bezeichnet. Bei der Kontaktierung zweier Halbleiter bilden sich die Barrieren unabhängig von der Dotierung aus. Dies lässt sich veranschaulichen, indem die Barrierenbildung von der Ausbildung der Bandverbiegung getrennt wird (siehe Abb. 2.2 a)). Die Anordnung der Bänder an einer



**Abbildung 2.2:**

**Barrieren an einer Halbleiter-Heterogrenzfläche a) ohne Ladungsaustausch und b) mit Ladungsaustausch. Die Größe der Banddiskontinuitäten  $\Delta E_{LB}$  und  $\Delta E_{VB}$  ist unabhängig von der Dotierung.**

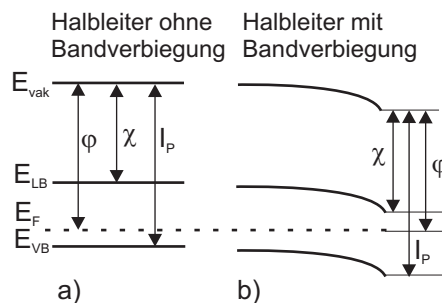
Grenzfläche zueinander wird Bandanpassung genannt. Für die Banddiskontinuitäten gilt folgende Beziehung:

$$\Delta E_{LB} + \Delta E_{VB} = E_g(B) - E_g(A) \quad (2.2)$$

Dabei entsprechen  $E_g(A)$  und  $E_g(B)$  den Bandlücken der kombinierten Halbleiter A und B.

### 2.1.2 Oberflächenpotentiale

Wie bei einem Metall wird der Abstand zwischen dem Vakuumniveau und dem Fermi-niveau als Austrittsarbeit  $\varphi$  bezeichnet. Allerdings ist die Austrittsarbeit in einem Halbleiter aufgrund der möglichen Variation des Fermi-niveaus in der Bandlücke keine nur von der Oberflächenorientierung abhängige Materialkonstante wie bei einem Metall und liefert ebenso keine Information über die Lage der Bandkanten im Vergleich zum Vakuumniveau. Dazu werden zusätzliche Größen benötigt: Das Ionisationspotential  $I_P$  gibt den Abstand des Valenzbandmaximums zum Vakuumniveau und die Elektronenaffinität  $\chi$  den Abstand des Leitungsbandminimums zum Vakuumniveau an (Abb. 2.3). In einem Metall sind diese Werte identisch und entsprechen der Austrittsarbeit. Bei einem Halbleiter kann die Größe der Austrittsarbeit im Inneren



**Abbildung 2.3:** Vakuumniveau  $E_{\text{vak}}$ , Austrittsarbeit  $\varphi$ , Ionisierungsenergie  $I_P$  und Elektronenaffinität  $\chi$  für einen Halbleiter a) ohne und b) mit Bandverbiegung.

unterschiedlich zu der an der Oberfläche sein. Weiterhin sind das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität keine festen Größen in einem Halbleiter. Sie können z.B. von der Oberflächenorientierung abhängen.

## 2.2 Modelle zur Beschreibung der Bandanpassung

Ein wichtiges Forschungsgebiet im Bereich der Halbleiter ist die Vorhersagbarkeit der Bandanpassung, um die Einflussgrößen genau zu verstehen und beeinflussen zu können (Grenzflächen-Engineering). Im Folgendem werden die bekanntesten Modelle beschrieben.

### 2.2.1 Die Elektronenaffinitätsregel

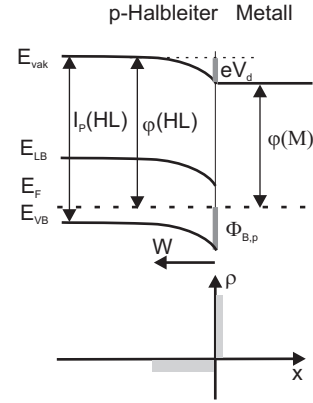
Die gleichrichtenden Eigenschaften eines Halbleiter/Metall-Kontakts wurden als erstes von Braun im Jahre 1874 beschrieben [7]. Walter Schottky fand die ersten Erklärungen für die Ausbildung von Barrieren im Jahre 1939 [8]. Das Modell wird heute noch als „Schottky-Modell“ bezeichnet. Anderson stellte schließlich 1962 das

erste Modell („Anderson-Modell“) zur Vorhersage der Bandanpassung an Halbleiter-Heterogrenzflächen vor [9]. Beide Modelle beruhen auf der Annahme, dass die Bandanpassung durch das Angleichen der Vakuumniveaus der beiden Kontaktmaterialien definiert wird („Elektronenaffinitätsregel“).

### Das Schottky-Modell

Beim Kontakt eines Metalls mit einem Halbleiter werden die Elektronen aus dem Material mit der geringeren Austrittsarbeit in das Material mit der größeren Austrittsarbeit übertragen. Der Kontakt eines p-Halbleiters zu einem Metall mit geringerer Austrittsarbeit führt zur Ionisation der Akzeptoren in der Raumladungszone W und damit zu einer Bandverbiegung. Diese Situation ist in Abb. 2.4 gezeigt, die Barrierenhöhen nach dem Schottky-Modell können direkt abgelesen werden. Die Bandverbiegung  $eV_d$

**Abbildung 2.4:**  
Bandanpassung für eine p-Halbleiter/Metall-Grenzfläche nach dem Schottky-Modell. Unten ist der Ladungsausgleich an der Grenzfläche dargestellt.



ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten  $\varphi$ . Die Barrierenhöhe  $\Phi_{B,p}$  für die Löcher ergibt sich aus der Differenz der Ionisationsenergie  $I_P$  des Halbleiters und der Austrittsarbeit des Metalls.

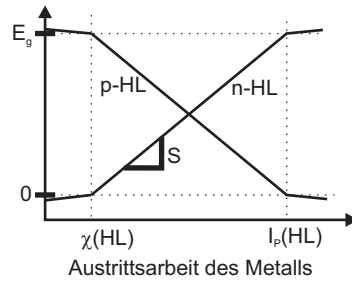
Für die Barrierenhöhen gilt dabei unabhängig von der Dotierung des Halbleiters:

$$\begin{aligned}\Phi_{B,n} &= \varphi(M) - \chi(HL) = \chi(M) - \chi(HL) \\ \Phi_{B,p} &= I_P(HL) - \varphi(M) = I_P(HL) - I_P(M)\end{aligned}\quad (2.3)$$

Unter Einbeziehung von  $I_P(M) = \chi(M) = \varphi(M)$  ergibt sich durch Addition beider Gleichungen 2.3 folgende Beziehung für die Barrierenhöhe:

$$\Phi_{B,n} + \Phi_{B,p} = E_g \quad (2.4)$$

Liegt der Wert der Austrittsarbeit des Metalls zwischen der Elektronenaffinität und



**Abbildung 2.5:**  
Verlauf der Barrierenhöhe  
für einen p- und n-Halbleiter  
nach Vorhersage des Schottky-  
Modells.

dem Ionisationspotential des Halbleiters, kann die Barrierenhöhe direkt aus der Lage des Fermi-niveaus im Halbleiter sowie der Austrittsarbeit des Metalls bestimmt werden. Der Unterschied der Austrittsarbeiten beider Materialien wird durch eine Bandverbiegung im Halbleiter kompensiert.

In Abb. 2.5 ist der Verlauf der Barrierenhöhe für einen p- und n-Halbleiter nach Vorhersage des Schottky-Modells dargestellt. Die Steigung der Geraden entspricht dabei dem Grenzflächenindex  $S$  und beträgt  $S=\pm 1$ .

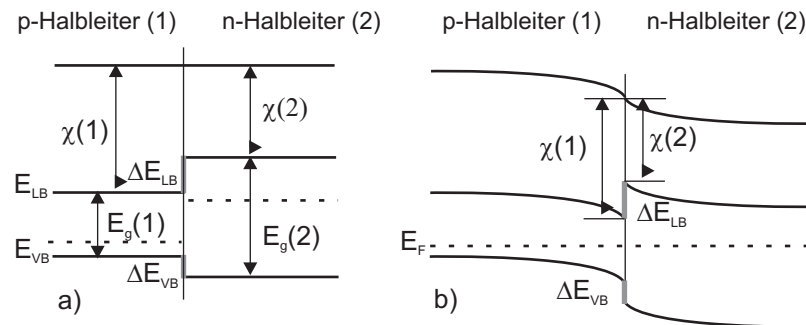
Allerdings weichen in der Praxis die mittels des Schottky-Modells bestimmten Barrieren oft von der Realität ab. Das Schottky-Modell beruht auf der Annahme, dass Werte wie das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität von der Kontaktbildung unabhängige Materialkonstanten sind. In der Realität weichen die Werte an der Oberfläche jedoch aufgrund von Oberflächen-Relaxation und Rekonstruktion von denen im Inneren des Halbleiters ab. Ebenso ändert sich bei der Ausbildung einer Grenzfläche die Anordnung der Atome und damit die Ladungsverteilung sowie die Oberflächenpotentiale. Obwohl bekannt ist, dass das Modell die Barrierenhöhe meist nicht richtig vorhersagt, wird es zur ersten Abschätzung gerne verwendet. Dies gilt vor allem, wenn keine anderen experimentellen Werte verfügbar sind.

### Das Anderson-Modell

Zur Vorhersage der Barrierenhöhen bei Halbleiter-Heterogrenzflächen wird das Anderson-Modell verwendet (siehe Abb. 2.6). Es beruht genau wie das Schottky-Modell auf der Elektronenaffinitätsregel. Es gilt dabei:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{LB}}(1, 2) &= \chi(1) - \chi(2) \\ \Delta E_{\text{VB}}(1, 2) &= I_p(2) - I_p(1)\end{aligned}\quad (2.5)$$

Die Gleichung ist identisch mit Gl. 2.3, wenn die Bandlücke des Halbleiters 1  $E_g(1)=0$  gesetzt wird. Die Summe des Valenz- und Leitungsbandoffsets entspricht der Differenz

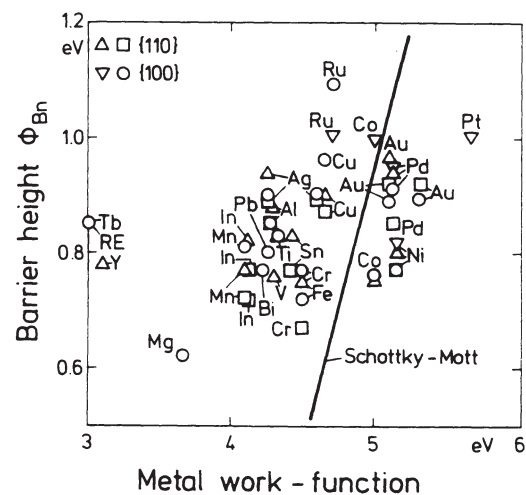


**Abbildung 2.6:**  
 Bandanpassung an einer Halbleiter-Heterogrenzfläche nach dem Anderson-Modell a) ohne und b) mit Ladungsaustausch über die Grenzfläche durch das Angleichen der Fermi-niveaus.

der Bandlücken.

### 2.2.2 „Fermi-Level-Pinning“

Wie schon erwähnt, stimmt das Schottky-Modell nur selten mit der Realität überein. Die Barrierenhöhen von Halbleiter/Metall-Grenzflächen zeigen eine wesentlich geringere Variation mit der Austrittsarbeit des Metalls (siehe Abb. 2.7) [10–13].

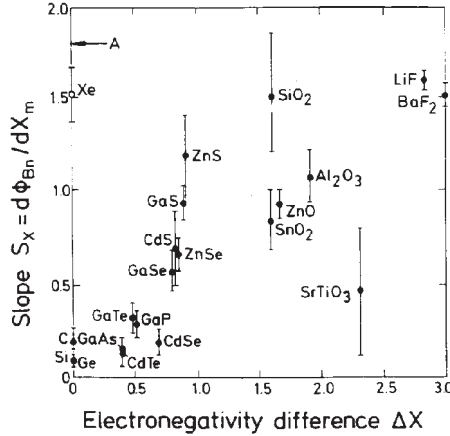


**Abbildung 2.7:**  
 Barrierenhöhen verschiedener Metalle auf GaAs. Es ist eine deutlich geringere Variation der Barrierenhöhe erkennbar als vom Schottky-Modell vorhergesagt  $S \neq 1$  [14].

Die Lage des Fermi-niveaus im Halbleiter an der Grenzfläche wird durch die Barriere bestimmt. Wenn diese nur wenig mit der Austrittsarbeit des Metalls variiert, so liegt das Fermi-niveau in diesem Halbleiter fast immer bei der gleichen Energie. Dieses Phänomen wird aus diesem Grund als *Fermi-Level-Pinning* bezeichnet. Es ist eine wichtige Eigenschaft von Halbleitergrenzflächen.

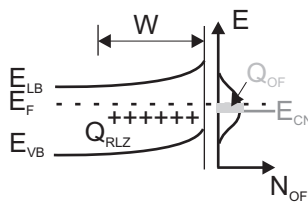


Verschiedene Halbleiter zeigen eine unterschiedlich starke Tendenz zum Fermi-Level-Pinning. Dabei zeigen Verbindungshalbleiter mit einem stark ionischen Charakter (große Differenz in den Elektronegativitäten von Kation und Anion) eine geringes Fermi-Level-Pinning (siehe Abb. 2.8).



**Abbildung 2.8:** Grenzflächenindex  $S$  über der Elektronegativitätsdifferenz verschiedener Halbleiter. Dabei entspricht ein kleines  $S$  einem stärkeren Fermi-Level-Pinning. Eine Erklärung dafür ist die Änderung der Größe der Bandlücke mit der Elektronegativitätsdifferenz. Halbleiter mit einer großen Elektronegativitätsdifferenz haben oft eine große Bandlücke. Auf diesen Umstand wird in Abschnitt 2.3.1 weiter eingegangen.

Das Auftreten des Fermi-Level-Pinnings kann auf die Existenz von elektronischen Zuständen in der Bandlücke an der Ober- oder Grenzfläche des Halbleiters zurückgeführt werden. Zur Erklärung des Mechanismus wird hier das Modell von Bardeen für eine Halbleitergrenzfläche verwendet [15]. Die elektronischen Zustände in der Bandlücke entstehen dabei durch nicht abgesättigte chemische Bindungen an der Oberfläche. Diese Oberflächenzustände ( $N_{OF}$ ) weisen im Allgemeinen eine Energieverteilung auf, wobei das Ladungsneutralitätsniveau  $E_{CNL}$  („charge neutrality level“) die Lage des Ferminiveaus angibt, bei der die Oberflächenzustände keine Ladung tragen (Abb. 2.9). Die genaue Lage des  $E_{CNL}$  hängt von Details der Bandstruktur ab. In



**Abbildung 2.9:** Ladungs- und Potentialverlauf eines Halbleiters mit Oberflächenzuständen.

dem Modell von Bardeen wird die durch eine Bandverbiegung induzierte Raumladung ( $Q_{RLZ}$ ) durch eine entgegengesetzte Ladung der Oberflächenzustände ( $Q_{OF}$ ) kompensiert. Die geladenen Oberflächenzustände entstehen dadurch, dass das Ladungsneutralitätsniveau  $E_{CNL}$  nicht mit dem Fermi-Niveau zusammenfällt. Ab einer gewissen Konzentration der Oberflächenzustände ( $10^{13}$ - $10^{14}$  Zustände/eVcm<sup>2</sup>) stimmt das Fermi-Niveau an der Oberfläche mit der Lage des Ladungsneutralitätsniveaus überein. Das

Ferminiveau liegt bei diesen Halbleitern unabhängig von der Dotierung oder Kontaktmaterial immer an der selben Stelle  $E_F = E_{CNL}$  (gepinnte Oberfläche). In der Realität zeigen kovalent gebundene Halbleiter häufig ein starkes Fermi-Level-Pinning.

### 2.3 Weitere Modelle mit Grenzflächenzuständen

Zur realitätsnäheren Bestimmung der Barrieren gibt es in der Literatur zahlreiche theoretische Ansätze unter der Berücksichtigung von Grenzflächendipolpotentialen. Dabei wird zwischen Modellen mit und ohne Grenzflächenwechselwirkung unterschieden. Zusätzlich gibt es Untersuchungen zur Herkunft der Grenzflächenzustände in Halbleitern. Die wichtigsten Modelle für Metall/Halbleiter- sowie Halbleiter-Heterogrenzflächen werden im Folgendem dargestellt.

#### 2.3.1 Metall/Halbleiter-Grenzflächen

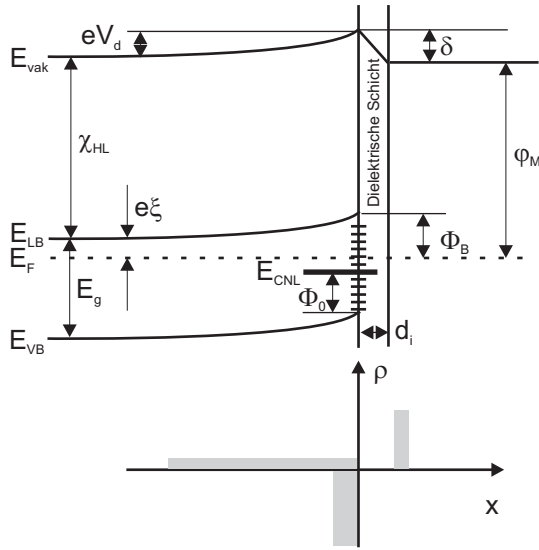
##### „Fixed-Separation-Model“

Das Model von Cowley und Sze [16] ist eine Erweiterung des Modells von Bardeen für beliebige Konzentrationen von Grenzflächenzuständen. Um den Potentialverlauf an einer Halbleiter/Metall-Grenzfläche zu beschreiben wird dabei angenommen, dass sich zwischen Metall und Halbleiter eine dielektrische Schicht ausbildet. Diese trennt die Grenzflächenzustände  $Q_{GF}$  im Halbleiter von zusätzlichen Ladungen an der Metalloberfläche  $Q_M$  (siehe Abb. 2.10). Dies ist eine phänomenologische Beschreibung die zu einer analytischen Berechnung der Barrierenhöhe führt. Physikalische Ursachen für das Auftreten der Grenzflächenzustände, die ohne die künstliche dielektrische Zwischenschicht auskommen, werden weiter unten beschrieben. Durch die dielektrische Grenzflächenschicht können die Ladungen in den Grenzflächenzuständen und im Metall wie bei einem Plattenkondensator betrachtet werden. Das Dipolpotential  $\delta$  an der Grenzfläche entspricht dann der Spannung am Kondensator. Das gesamte Kontaktpotential  $\varphi_M - \varphi_{HL}$  wird durch die Bandverbiegung sowie das Dipolpotential kompensiert. Zur Bestimmung der Barrierenhöhe gilt die Ladungsneutralitätsbedingung:  $Q_{RLZ} + Q_{GF} + Q_M = 0$ .

Das Dipolpotential ergibt sich gemäß:

$$\delta = -\frac{d_i \cdot Q_M}{\varepsilon_{HL} \varepsilon_0} \quad (2.6)$$

Dabei ist  $d_i$  die Dicke der dielektrischen Schicht,  $\varepsilon_{HL}$  die Dielektrizitätskonstante



**Abbildung 2.10:**  
Darstellung des Bandanpassung nach dem „Fixed-Separation-Modells“. Ebenso sind die notwendigen Größen zur Bestimmung der Barriere nach diesem Modell angegeben. Zusätzlich sind unten die Ladungen an der Grenzfläche dargestellt, die das Kontaktpotential kompensieren.

des Halbleiters und  $\varepsilon_0$  der Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Aus Abb. 2.10 ist weiterhin ersichtlich, dass folgende Gleichung gilt:

$$\delta = \chi_{\text{HL}} + \Phi_{\text{B}} - \varphi_{\text{M}} \quad (2.7)$$

Mit der Gleichung für die in der Raumladungszone gespeicherte Ladung:

$$\begin{aligned} Q_{\text{RLZ}} &= \sqrt{2e\varepsilon_{\text{HL}}V_{\text{d}}N_{\text{D}}} \\ eV_{\text{d}} &= \Phi_{\text{B}} - e\xi \end{aligned} \quad (2.8)$$

ergibt sich folgende Gleichung für die Barrierenhöhe:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{B}} &\approx c_2 \cdot (\varphi(\text{M}) - \chi(\text{HL})) + (1 - c_2) \cdot (E_{\text{g}} - \Phi_0) + \{\dots\} \\ \text{mit } c_1 &= \frac{2\varepsilon_{\text{HL}}\varepsilon_0N_{\text{D}}d_{\text{i}}^2}{(\varepsilon_{\text{i}}\varepsilon_0)^2} \quad c_2 = \frac{\varepsilon_{\text{i}}\varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{i}}\varepsilon_0 + ed_{\text{i}}N_{\text{GF}}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dabei sind  $\varepsilon_{\text{i}}$  und  $d_{\text{i}}$  die Dielektrizitätskonstante und die Dicke der dielektrischen Schicht und  $N_{\text{D}}$  und  $N_{\text{GF}}$  die Anzahl der Donator- und Grenzflächenzustände.

Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die Grenzflächenzustände im Halbleiter durch eine Wechselwirkung des Metalls mit dem Halbleiter entstehen. An einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche stehen sich eine Energielücke im Halbleiter  $E_{\text{g}}$  und eine oszillierende Wellenfunktion im Metall gegenüber. Die Wellenfunktion des Metalls klingt allerdings im Halbleiter aufgrund der Anschlussbedingungen nicht abrupt ab, da diese stetig und differenzierbar an die stetig abklingende Wellenfunk-

tion des Halbleiters angeknüpft werden muss. Durch diese Anknüpfbedingung wird im grenzflächennahem Bereich eine Wellenfunktion im Halbleiter erzeugt. Diese entspricht Bandlückenzuständen, die Ladung tragen können und als *metallinduzierten Bandlückenzuständen* MIGS (metall induced gap states) [17] bezeichnet werden. Diese Zustände haben wie andere Grenzflächenzustände ein Ladungsneutralitätsniveau. Beim Angleichen der Kontaktpotentiale wird eine Bandverbiegung durch Ladungen an der Oberfläche kompensiert, die wiederum durch ihre Lage einen Grenzflächendipol  $\delta$  wie an einer Metall/Metall-Grenzfläche bewirken.

Die Eindringtiefe der Metallzustände in die Bandlücke und damit die Zustandsdichte ist in erster Linie auf die Größe der Bandlücke des Halbleiters zurückzuführen. Das Abklingen der Wellenfunktion des Metalls im Halbleiter ist wie bei einem Elektron in einem endlichen Potentialtopf von der Barrierenhöhe abhängig. Stark ionische Halbleiter haben oft eine große Bandlücke und damit eine geringere Zustandsdichte von metallinduzierten Bandlückenzuständen als kovalent gebundene Halbleiter. Sie zeigen damit ein geringeres Fermi-Level-Pinning (siehe Abschnitt 2.2.2).

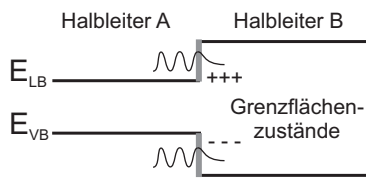
Durch die Kombination des „Fixed-Separation-Models“ mit dem MIGS-Modell konnten gute Übereinstimmungen von berechneten mit realen Werten in Form von Barrierenhöhen, Ladungsneutralitätsniveaus sowie Ladungsträgerdichten an der Grenzfläche erzielt werden.

### Das Defekt-Modell

Spicer et al. stellten mittels PES fest, dass Fermi-Level-Pinning schon ab einer Metallbedeckung von 10% einer Monolage bei einem Halbleiter auftritt [18]. Daraufhin wurde ein Modell vorgeschlagen, welches auf der Entstehung von Defektzuständen infolge der Deposition von Fremdatomen beruht. Laut diesem „Defekt-Modell“ wird bei der Adsorption eines Metallatoms auf der Halbleiteroberfläche Energie frei, welche vom Festkörper aufgenommen werden muß. Es kommt zu einer kurzzeitigen Anregung des Kristallverbands. Die freiwerdende Energie besitzt etwa die gleiche Größenordnung wie die Bildungsenthalpie des Halbleiters und somit können Atome des Halbleiters z.B. ihren Gitterplatz verlassen und sich im Metall lösen. An der Oberfläche des Halbleiters kommt es zu einer erhöhten Defektkonzentration. Möglich ist auch die Bildung von so genannten *antisites*: Die Atome eines Verbindungshalbleiters tauschen ihre Plätze. Die entstandenen Defekte bewirken einen Anstieg donor- oder akzeptorartiger Zustände in der Bandlücke des Halbleiters. Sie bewirken ebenfalls ein Fermi-Level-Pinning [19, 20].

### 2.3.2 Halbleiter-Heterogrenzflächen

Die Modelle zu Bestimmung der Barrieren an Halbleiter-Heterogrenzflächen basieren weitgehend auf den MIGS-Modellen für die Metall-Halbleiter-Grenzflächen. Tersoff verwendet analog Ladungsneutralitätsniveaus (siehe Kap. 2.2.2) als Referenzenergien zur Bestimmung der Bandanpassung [21, 22]. Die Bandanpassung der Halbleiter erfolgt durch das Angleichen der Ladungsneutralitätsniveaus. Dieses Modell wurde später durch Harrison und Tersoff verbessert unter Berücksichtigung von Dipolen an der Grenzfläche [23, 24] analog dem „Fixed-Separation-Model“ für Metall/Halbleiter-Grenzflächen (siehe Kap. 2.3.1). Ebenso wie beim MIGS-Modell können sich an der Halbleitergrenzfläche die Energielücke eines Halbleiters und eine oszillierende Wellenfunktion eines anderen Halbleiters gegenüberstehen (siehe Abb. 2.11). Die Wellenfunktion klingt auch hier nicht abrupt ab, sondern hat eine gewisse Eindringtiefe. Damit kann es zur Ausbildung von Zuständen in der Bandlücke des Halbleiters kommen.



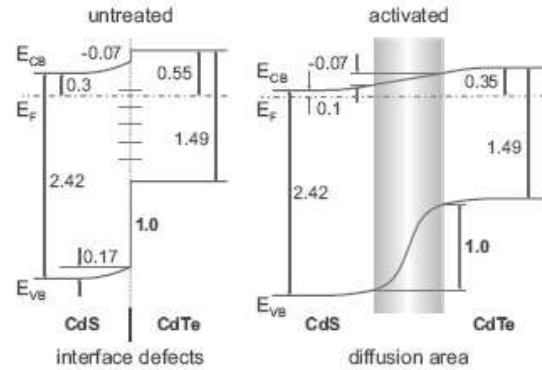
**Abbildung 2.11:**  
Darstellung einer Halbleiter-Heterogrenzfläche. Die Wellenfunktion des Halbleiters A dringt in die Bandlücke des Halbleiters B ein. Diese erzeugt Grenzflächenzustände im Halbleiter B [25]. Desweiteren kann ein Dipol an der Grenzfläche entstehen (nicht dargestellt).

## 2.4 Reale Grenzflächen

Für all diese Modelle werden Annahmen gemacht, die häufig nicht der Realität entsprechen. So wird beispielsweise von einer ideal scharfen Grenzfläche ausgegangen. Besonderheiten der atomaren Struktur an der Grenzfläche können jedoch eine starke Variation der Barrierenhöhe zur Folge haben, zum Beispiel bei polykristallinen Oberflächen mit unterschiedlichen Kristallorientierungen. Tung et al. untersuchten dazu die n-Si/NiSi<sub>2</sub> Grenzfläche [26, 27] und stellten fest, dass die Barrierenhöhe von der Kristallorientierung der Materialien abhängt ( $\Phi_{B,n}=0,4-0,79$  eV) [27]. Eine Folge der Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Kristallorientierung ist eine inhomogene Barrierenhöhe bei einem polykristallinen Material [27–29]. Dies spielt auch bei polykristallinen Solarzellen wie der CdTe-Solarzelle eine wichtige Rolle.

Bei der Untersuchung einer Grenzfläche wird oft von einem scharfen Übergang ausgegangen. Allerdings können chemische Reaktionen an der Grenzfläche zur Bildung von Zwischenphasen mit gänzlich anderen elektronischen Eigenschaften führen.

**Abbildung 2.12:**  
Banddiagramm der CdS/CdTe-Grenzfläche vor und nach der Aktivierung [35]. Die Werte sind in eV angegeben.



Ebenso können Interdiffusionsprozesse stattfinden. Die Triebkraft zur Interdiffusion oder Reaktion hängt von der Thermodynamik sowie Probenpräparation ab. Chemische Reaktionen oder Diffusion spielen oft eine wichtige Rolle bei der Bildung eines ohmschen Halbleiter/Metall-Kontakts [30]. Durch Fermi-Level-Pinning ist es oft unmöglich, einen ohmschen Kontakt durch eine scharfe Grenzfläche herzustellen. Tunnelkontakte bieten hier die Lösung. Dabei wird ein hoch dotierter Bereich im Halbleiter an der Grenzfläche durch die Eindiffusion eines geeigneten Dotanden erzeugt. Dadurch wird die Barriere nicht gemindert sondern geschmälert und kann durchtunnelt werden. Auch bei der CdTe-Solarzelle spielt Interdiffusion eine wichtige Rolle. Bei der Aktivierung kommt es unter anderem zu einer Durchmischung der CdS/CdTe-Grenzfläche [31–34]. Die Erschaffung eines kontinuierlichen Übergangs vermindert vermutlich die Defektkonzentration an der Grenzfläche [35] (siehe Abb. 2.12) und Verluste durch Rekombination werden verringert.

Abweichungen der Gitterkonstanten der Materialien an der Grenzfläche können zu Gitterverzerrungen oder zur Bildung von Defekten führen. Ist die Gitterfehlانpassung kleiner als  $\approx 5\%$ , kommt es meistens zu einem pseudomorphen Wachstum der aufwachsenden Schicht. Diese Schichten sind sehr verspannt, was zur Änderung der elektronischen Struktur führen kann. Ist die Gitterfehlانpassung zu groß, kommt es zur Bildung von Grenzflächendefekten. Diese erzeugen elektronische Zustände in der Bandlücke, welche Ladungen tragen können [36–38].

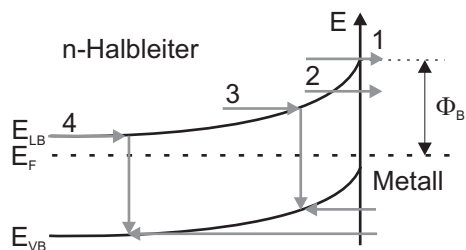
## 2.5 Stromtransport über Halbleiter-Grenzflächen

Für die Funktionsweise eines Halbleiterbauelements ist oft der asymmetrische Stromtransport über die Grenzflächen ausschlaggebend (Diodenverhalten). In diesem Kapitel werden die wichtigsten Transportmechanismen an Metall-Halbleiter- und Halblei-

ter-Heterokontakten vorgestellt.

### 2.5.1 Transportmechanismen

In der Regel gibt es mehrere parallel ablaufende Mechanismen für einen Ladungsträger, eine Grenzfläche zu überwinden. Allerdings überwiegt in der Regel ein Prozess, der durch die spezifischen Eigenschaften der Grenzfläche bestimmt wird. Die möglichen Transportmechanismen sind in Abb. 2.13 für einen n-Halbleiter dargestellt und im Folgenden aufgeführt:



**Abbildung 2.13:**  
Transportmechanismen die zum Stromtransport an einem Halbleiterkontakt beitragen, hier gezeigt an einer n-Halbleiter/Metall-Grenzfläche.

1. **Thermionische Emission** über die Barriere ist der klassische Prozess und ist thermisch aktiviert. Sie hat abhängig von der Barrierenhöhe einen mehr oder weniger großen Anteil am gesamten Transport.
2. **Tunneln** durch die Barriere tritt besonders bei hoch dotierten Schichten und damit schmalen Barrieren auf.
3. **Rekombination in der Raumladungszone** tritt für Minoritäts- und Majoritätsladungsträger auf. Dabei wirken Zustände in der Bandlücke z.B. durch Verunreinigungen als Rekombinationszentren.
4. **Minoritätsladungsträgerinjektion** spielt vor allem bei Halbleiter-Halbleiterkontakten eine wichtige Rolle.

Im den folgenden Abschnitten wird auf die hier angegebenen Transportmechanismen im Detail eingegangen.

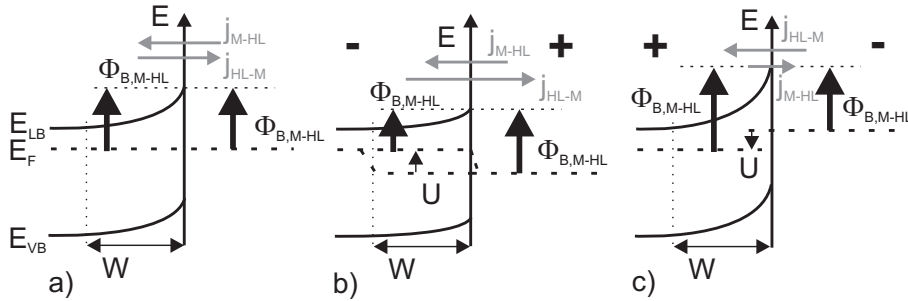
#### Thermionische Emission über die Barriere

Wie bei einem Elektron in einem Potentialtopf mit nicht unendlich hohen Wänden, welches eine gewisse Wahrscheinlichkeit hat, diesem Topf zu entkommen, gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit ein Elektron bei  $E > E_F + \Phi_B$  anzutreffen. Diese wird durch den Wert der Fermifunktion bei dieser Energie gegeben. Zum Überwinden der Barriere muss das Elektron aber weiterhin einen ausreichenden Impuls in Richtung Grenz-

fläche aufweisen. Mittels der Quantenphysik kann eine durch thermionische Emission erzeugte Stromdichte  $j_{th}$  bestimmt werden:

$$j_{th} = A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-\Phi_B}{kT}} \quad (2.10)$$

Dabei ist  $A^*$  die effektive Richardsonkonstante. Der Strom ist von der Barriere  $\Phi_B$  und der Temperatur  $T$  abhängig. Im thermodynamischen Gleichgewicht (Ferminiveaus angeglichen) ist die Barriere für die Elektronen für den Übergang vom Halbleiter ins Metall ( $\Phi_{B,HL \rightarrow M}$ ) die gleiche wie für den Übergang vom Metall in den Halbleiter ( $\Phi_{B,M \rightarrow HL}$ ). Damit ist der resultierende Strom gleich Null (Abb. 2.14 a)). Bei äußerer angelegter Spannung ergeben sich die in Abb. 2.14 b) und c) gezeigten



**Abbildung 2.14:**  
Darstellung der Barrieren und Stromdichten an einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche im a) thermischen Gleichgewicht, polarisiert in b) Durchlassrichtung und c) Sperrrichtung.

ten Barrieren und dadurch unterschiedliche Stromdichten vom Halbleiter ins Metall und umgekehrt. Damit resultiert ein Gesamtstrom ungleich Null. Bei angelegter Spannung ändert sich die Barriere für den Übergang der Elektronen vom Halbleiter ins Metall um den Betrag der angelegten Spannung  $U$ , aber nicht die Barriere für den Übergang Metall  $\rightarrow$  Halbleiter. Sie wird daher als die Barrierenhöhe  $\Phi_B$  des Metall/Halbleiterkontakts bezeichnet:

$$\begin{aligned} \Phi_{B,M \rightarrow HL} &= \text{konstant} \equiv \Phi_B \\ \Phi_{B,HL \rightarrow M} &= \Phi_B - qU \end{aligned} \quad (2.11)$$

Für die gesamte IU-Kennlinie ergibt sich damit folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} j_{ges} &= j_0 \cdot \left( \exp\left(\frac{qU}{k_B T}\right) - 1 \right) \\ \text{mit } j_0 &= A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-\Phi_B}{kT}} \end{aligned} \quad (2.12)$$



Dabei wird  $j_0$  als die Sperrsättigungsstromdichte bezeichnet.

### Tunneln durch die Barriere

Der Nobelpreis des Jahres 1973 für Physik wurde an Leo Esaki, Ivar Giaever und Brian David Josephson für die Entdeckung des Tunneleffektes im Festkörper vergeben.

Die Breite der Raumladungszone hängt von der maximalen Bandverbiegung  $V_d$  sowie der Dotierkonzentration  $N_{D,A}$  ab. Sie wird breiter, je weniger der Halbleiter dotiert ist. Durchtunneln der Barriere ist für sehr schmale Barrieren von Bedeutung, also bei sehr hohen Dotierungen im Grenzflächenbereich. Oft wird dieser Prozess zur Herstellung ohmscher Kontakte verwendet, wenn eine kleine Barriere nicht realisiert werden kann. Für die Bestimmung des Tunnelstroms muss zunächst die Tunnelwahrscheinlichkeit ermittelt werden. Für die Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit  $T$  wird die *Wentzel-Kramer-Brillouin-Näherung* (WKB Näherung) verwendet [39]. Dabei wird das Potenzial  $V(x)$  mittels infinitesimaler Stufen konstanten Potenzials angenähert.

$$T(E) = \exp \left( -2 \cdot \int_0^L \sqrt{\frac{2 \cdot m^*}{\hbar^2} \cdot (V(x) - E)} dx \right) \quad (2.13)$$

Dabei ist  $L$  die Breite einer dreieckförmigen Barriere der Höhe  $\Phi_B$ ,  $V(x)$  das Potential am Ort  $x$  und  $E$  die Energie des Ladungsträgers. Für die Barrierenhöhe gilt folgende Beziehung:

$$V(x) = q \cdot \Phi_B \cdot \left( 1 - \frac{x}{L} \right) \quad (2.14)$$

Mit  $\int_0^L \sqrt{1 - \frac{x}{L}} dx = \frac{2L}{3}$  ergibt sich für  $T$ :

$$T = \exp \left( -\frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2qm^*}}{\hbar} \cdot \frac{\Phi_B^{3/2}}{\varepsilon} \right) \quad (2.15)$$

Das elektrische Feld  $\varepsilon$  ergibt sich näherungsweise aus der Situation in einem Plattenkondensator:  $\varepsilon = \Phi_B / L$ .

Aus Gleichung 2.15 ist ersichtlich, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit mit steigender Barrierenbreite, effektiver Masse und Barrierenhöhe abnimmt.

Für die Tunnelstromdichte  $j_{tu}$  ergibt sich damit folgende Beziehung:

$$j_{tu} = q \cdot B \cdot T = q \cdot B \cdot \exp \left( -\frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2qm^*}}{\hbar} \cdot \frac{\Phi_B^{3/2}}{\varepsilon} \right) \quad (2.16)$$

Dabei fasst der Faktor B die Geschwindigkeit der Ladungsträger sowie deren Konzentration zusammen.

Der Prozess des reinen Tunnelns tritt nur bei sehr hohen Dotierungen auf. Parallel dazu ist jedoch die *thermionische Feldemission* (thermally enhanced field emission) möglich. Dies ist ebenso ein Tunnelprozess bei dem ein Ladungsträger von einem erlaubten Zustand des einen Materials in einen erlaubten Zustand des anderen Materials transferiert wird. Dieser Prozess wird allerdings thermisch unterstützt. Die Ladungsträger können sich dabei in einem angeregten Zustand befinden. In diesem Zustand können sie die Barriere zwar thermisch nicht überwinden, allerdings ist die Barriere in diesen Energiebereichen schmaler. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit der Breite und Wurzel der Höhe der Barriere abnimmt, nimmt der Tunnelstrom rapide zu [40].

In realen Barrieren können weiterhin durch Defekte und verringerte Barrierenhöhen lokalisierte Zustände in der Bandlücke existieren. Diese Zustände ermöglichen weitere defektinduzierte Tunnelprozesse [40]. Eine Möglichkeit ist ein resonanter Tunnelprozess, bei dem das Elektron unter Erhaltung seiner Energie zuerst in den Zwischenzustand und dann zu seinem Ziel tunnelt (TAT<sup>1</sup>-elastic) [41–43]. Ebenso treten inelastische Tunnelprozesse auf, bei denen das Elektron über den Zwischenzustand unter Absorption oder Emission eines Photon durch das Material tunnelt (TAT-inelastic). Weiterhin gibt es sequentiell aktivierte Tunnelprozesse über mehr als einen Zwischenzustand. Dabei tunnelt ein Elektron zuerst in einen lokalisierten Zustand und hüpft daraufhin über andere Zustände durch die Barriere. All diese Vorgänge führen zu einer Erhöhung des Tunnelstroms.

### Rekombination in der Raumladungszone

Durch die Rekombination von Ladungsträgern findet ebenso ein Ladungsträgertransport statt. Dabei wirken Zustände in der Bandlücke, hervorgerufen durch Verunreinigungen, Gitterdefekte oder andere Inhomogenitäten als Rekombinationszentren. Die Rekombinationsrate wird durch die Anzahl der Störstellen sowie den Wirkungsquerschnitt eines Rekombinationszentrum beeinflusst. Besonders effektiv sind dabei Zustände in der Mitte der Bandlücke.

Rekombinieren Ladungsträger in der Raumladungszone, so ergibt sich folgende Rekombinationsstromdichte:

$$j_{\text{Rekomb.}} = q \int_0^W R \, dx \quad (2.17)$$

---

<sup>1</sup>Trap assisted tunneling

Die Theorie zur Rekombination über eine Störstelle wurde 1952 von Shockley und Read [44] und Hall [45] entwickelt. Die Rekombinationsrate  $R$  wird unter der Annahme, dass der Einfangsquerschnitt  $\sigma$  für Elektronen  $n$  und Löcher  $p$  gleich groß ist, folgendermaßen berechnet:

$$\begin{aligned} R &= \frac{(pn - n_i^2)}{\tau_p(n + n^*) + \tau_n(p + p^*)} \\ p^* &= N_{\text{VBM}} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{VBM}} - E_{\text{St}}}{kT}\right) \\ n^* &= N_{\text{LBM}} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{St}} - E_{\text{LBM}}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

$\tau$  entspricht dabei der jeweiligen Ladungsträger-Lebensdauer und  $E_{\text{St}}$  der energetischen Lage der Störstelle. Innerhalb der Raumladungszone gilt näherungsweise:

$$np = N_i^2 \exp\left(\frac{qU}{kT}\right) \quad (2.19)$$

Zur weiteren Vereinfachung wird angenommen, dass die effektiven Zustandsdichten in den Bändern  $N_{\text{VBM}}$  und  $N_{\text{LBM}}$  sowie die Ladungsträger-Lebensdauern von Elektronen und Löchern  $\tau_n$  und  $\tau_p$  gleich sind. Setzt man Gl. 2.19 in Gl. 2.18 ein, wird ersichtlich, dass sich der Nenner nicht ändert. Die Rekombinationsrate wird also maximal, wenn der Nenner minimal wird, d.h. wenn  $n + p$  minimal wird. Dies geschieht, wenn  $n = p$ . Es ergibt sich folgende maximale Rekombinationsrate ( $n = p$ ):

$$R_{\text{max}} = \frac{n_i}{2\tau} \left( \exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) - 1 \right) \quad (2.20)$$

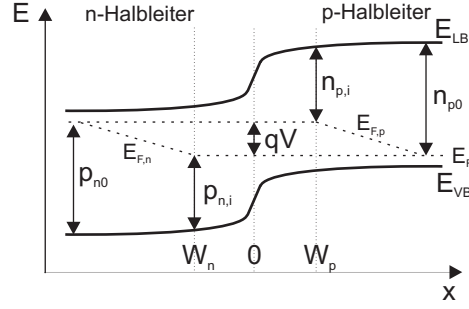
Nach Rhoderick [30] ist die Rekombination in einem Bereich von  $\Delta x \approx 2kT/qE_{\text{max}}$  effektiv. Damit ergibt sich für die Rekombination in der Raumladungszone folgende Stromdichte:

$$j = qR_{\text{max}}\Delta x = \underbrace{\frac{qn_i}{2\tau}\Delta x}_{j_0} \cdot \left( \exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) - 1 \right) \quad (2.21)$$

### Minoritätsladungsträgerinjektion

Dieser Mechanismus spielt beim Metall/Halbleiter-Kontakt eine untergeordnete Rolle. Der Ladungstransport an einer p/n-Diode (Halbleiter-Halbleiter-Kontakt) ist allerdings dominiert von den Transporteigenschaften der Minoritätsladungsträger. Durch

**Abbildung 2.15:**  
Schematischer Verlauf eines Homo-Kontakts in Vorwärtsspannung. Zusätzlich sind die Quasiferminiveaus dargestellt. Dabei sind  $W_n$  und  $W_p$  der Bereich der Raumladungszone und  $n_{n,i}$  und  $n_{p,i}$  die Konzentrationen der injizierten Elektronen bzw. Löcher.



die Kontaktierung eines n- mit einem p-leitendem Bereich werden diese auf die andere Seite injiziert und kommen dort in einer höheren Konzentration vor, als im thermodynamischen Gleichgewicht. Man spricht von einer „Injektion von Minoritätsträgern“. In Abb 2.15 ist der schematische Verlauf eines symmetrischen Homo-Kontakts in Vorwärtsspannung dargestellt. Dabei verschieben sich die Fermi-niveaus um den Betrag  $q \cdot V$ . Zusätzlich sind die sogenannten Quasiferminiveaus eingezeichnet. Sie und die Fermi-niveaus der Löcher und Elektronen bestimmen die Konzentration der Löcher und Elektronen in der Raumladungszone. Dabei gibt z.B der Abstand von  $E_{F,p}$  zum Valenzband die Konzentration der Löcher an. Dies gilt ebenso für die Elektronen. Die Darstellung der Quasiferminiveaus in Abb. 2.15 als Geraden ist nur eine Näherung. Die Stromdichte für die Minoritätsträgerinjektion  $j_{\text{Minor.}}$  ergibt sich aus der Addition der Löcher- und Elektronenstromdichten wie folgt:

$$j_{\text{Minor.}} = \underbrace{\left( -\frac{q \cdot D_e \cdot n_{p0}}{L_e} + \frac{q \cdot D_h \cdot p_{n0}}{L_h} \right)}_{j_0} \cdot \left( \exp \left( \frac{qU}{kT} \right) - 1 \right) \quad (2.22)$$

Dabei entspricht  $D_{e,h}$  der Diffusionskonstante der Elektronen bzw. Löcher,  $n_{p0}$  und  $p_{n0}$  der Minoritätsträgerkonzentration im thermodynamischen Gleichgewicht (z.B.  $n_{p0}$ : Konzentration der Elektronen im p-Halbleiter) und  $L_{e,h}$  der mittleren freien Weglänge der Elektronen bzw. Löcher.

## 2.6 Bezug zur aktuellen Fragestellung

Zur Realisierung eines verlustfreien Kontakts an einer Solarzelle sind ohmsche Kontakte am Front- und Rückkontakt notwendig. Die Mechanismen zur Bildung eines solchen Kontakts sind aus diesem Kapitel ersichtlich:

- Durch geeignete Materialwahl kann die Schottkybarriere am Metall/Halbleiter-

Kontakt einen Minimalwert von 0 eV erreichen.

- Eine hohe Dotierung des Halbleiters an der Grenzfläche führt zu einem Tunnelkontakt.
- Durch die Bildung eines Heterokontakts können Ladungsträger ohne Barriere transferiert werden.

Im Gegensatz zu vielen anderen Solarzellenmaterialien stellt die Präparation eines ohmschen Kontakts im Falle des CdTe ein großes Problem dar. CdTe hat ein sehr hohes Ionisationspotential von  $I_P \approx 5,8 \text{ eV}$  [46]. Zur Herstellung eines ohmschen Kontakts ist nach dem Schottky-Modell ein Metall mit einer Austrittsarbeit von  $\varphi > 5,6 \text{ eV}$  notwendig. Weiterhin sollte das Metall nicht mit CdTe reagieren. Diese Anforderungen werden von keinem bekannten Metall erfüllt. Des weiteren zeigt CdTe ein sehr starkes Fermi-Level-Pinning [47] (siehe Abschnitt 4.1.3) und damit entstehen an der CdTe/Metall-Grenzfläche sehr große Barrieren ( $\Phi_B > 0,6 \text{ eV}$ ).

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung eines ohmschen Kontakts ist eine hohe p-Dotierung von CdTe an der Grenzfläche zur Bildung eines Tunnelkontakts. Dazu sind effektive Dotierkonzentrationen von  $p \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  nötig [30]. Berechnete [48, 49] sowie gemessene p-Dotierungen [50] zeigen, dass in CdTe nur eine Dotierkonzentration von  $p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erreicht wird. Diese geringe Dotierfähigkeit<sup>2</sup> verhindert die Bildung eines Tunnelkontakts.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Rückkontaktbildung ein stark limitierender Faktor der CdTe-Solarzelle ist. Ein großer Anteil der Verluste sind auf diesen Kontakt zurückzuführen. Eine Auswahl an Möglichkeiten zur Bildung eines guten Rückkontakts wird im nächsten Kapitel beschrieben.

---

<sup>2</sup>Die geringe Dotierfähigkeit ist vor allem auf die fehlende Existenz eines geeigneten Dotanden zurückzuführen. Dieser muß eine ausreichende Löslichkeit in CdTe besitzen sowie ein genügend starker Akzeptor sein [51].



---

## 3 Grundlagen der Photovoltaik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen einer Solarzelle und ihrer Kennlinie beschrieben. Da in dieser Arbeit auch Solarzellen hergestellt und charakterisiert wurden, wird besonders auf Einflussfaktoren eingegangen, die die Kennlinie einer realen Solarzelle von einer idealen Zelle unterscheiden. Dabei werden hauptsächlich die Faktoren beschrieben, die die CdTe-Solarzelle beeinflussen. Die grundlegenden Prinzipien wurden der Fachliteratur entnommen [40, 47, 52, 53].

### 3.1 Funktionsprinzip einer Solarzelle

In einer Solarzelle wird Licht in elektrische Energie umgewandelt. Dazu besteht sie aus mindestens einem Halbleitermaterial, welches das Licht absorbiert und in Elektron-Loch-Paare umwandelt. Desweiteren muss das Halbleitermaterial elektrisch kontaktiert und dem Licht zugänglich sein. Daher ist meist einer der beiden elektrischen Kontakte transparent und besteht aus einem leitfähigen Oxid (TCO: transparent conducting oxide). In Abb. 3.1 sind eine schematische Darstellung sowie die wichtigsten physikalischen Prozesse einer Solarzelle dargestellt. Wird eine Solarzelle beleuchtet, so wird die elektromagnetische Strahlung an der Oberfläche entweder reflektiert oder transmittiert (1). Durch Absorption im Halbleitermaterial entstehen Elektron-Loch-Paare (2). In der Verarmungsrandschicht (Raumladungszone) existiert ein elektrisches Feld, welches die Ladungsträger sofort räumlich voneinander trennt (3). Die Ladungsträger werden durch den Halbleiter transportiert und durch Rekombination an den Kontakten abgeführt (4). Dadurch fließt ein elektrischer Strom.

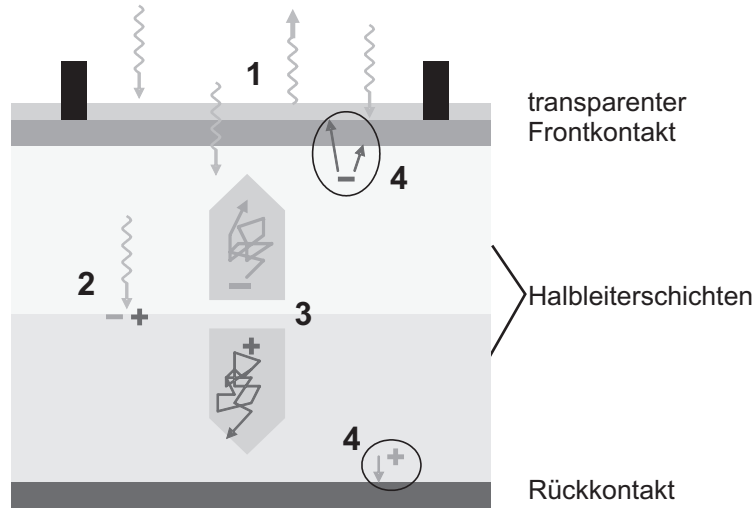


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau sowie physikalische Prozesse einer Solarzelle.

### 3.2 Die Kennlinie einer Solarzelle

Die Gesamtstromdichte einer Solarzelle ergibt sich aus der Photostromdichte  $j_{ph}$  bei Beleuchtung und der Dunkelstromdichte  $j_d$ . Diese fließt zusätzlich, wenn zwischen den beiden Kontakten eine Spannung anliegt. Da es sich bei einer Solarzelle um einen gleichrichtenden Kontakt handelt, ergibt sich der Dunkelstrom aus der Kennlinie einer Diode. Diese hängt wiederum von der Art der Diode ab (Schottky-Diode oder pn-Kontakt, siehe Gl. 2.12 oder 2.22). Im allgemeinen hängt der Photostrom ebenso von der Spannung ab. Zur Bestimmung der Kennlinie wird aber zunächst vereinfacht angenommen, dass der Photostrom nicht von der Spannung abhängt. Die Gesamtstromdichte einer Solarzelle ergibt sich aus der Dunkelstromdichte und der Photostromdichte:

$$j_{ges} = j_{ph} - j_d \quad (3.1)$$

Für die Dunkelstromdichte gilt die allgemeine Diodengleichung:

$$j_d = j_0 \left[ \exp \left( \frac{eU}{AkT} \right) - 1 \right] \quad (3.2)$$

Dabei entspricht  $A$  dem Diodenqualitätsfaktor und ist für eine Schottky- und pn-Diode gleich 1. Meist werden für Solarzellen p/n-Übergänge gewählt, da Schottky-Kontakte wegen ihres hohen Dunkelstroms schlechte Solarzellen ergeben. Dies ist eine Folge der niedrigen Photospannung (siehe unten).



### 3.2.1 Strom-Spannungskennlinie des pn-Übergangs

Aus Gl. 3.1 und 3.2 ergibt sich die Gleichung für die Gesamtstromdichte einer Solarzelle (Kennlinie):

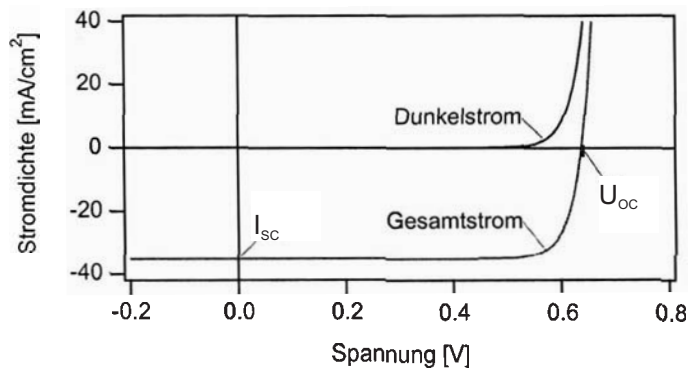
$$\begin{aligned} j_{\text{ges}} &= j_{\text{ph}} - j_d \\ j_{\text{ges}} &= j_{\text{ph}} - j_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{qU}{k_B T}\right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dabei entspricht  $j_0$  dem Sperrsättigungsstrom. Bei der bestrahlten Solarzelle kann im vereinfachten Ersatzschaltbild eine Stromquelle parallel zu der Diode geschaltet werden. Die Stromquelle produziert eine Photostromdichte  $j_{\text{ph}}$ , die in erster Linie von der Bestrahlungsstärke abhängig ist:

$$j_{\text{ph}} = c_0 \cdot P_L \quad (3.4)$$

Dabei ist  $c_0$  der Koeffizient des Photostroms,  $[c_0] = \text{V}^{-1}$  und  $P_L$  die Bestrahlungsstärke der Zelle,  $[P_L] = \text{W}/\text{m}^2$ .

In Abb. 3.2 ist die sogenannte Dunkel- und Hellkennlinie einer Solarzelle dargestellt. Die Hellkennlinie ergibt sich durch eine parallele Verschiebung der Dunkelkennlinie um den Photostrom  $j_{\text{ph}}$  bei  $U=0$ . Dieser Wert entspricht dem Kurzschlussstrom  $J_{\text{SC}}$  (siehe nächster Abschnitt).



**Abbildung 3.2:**

Dunkel- und Hellkennlinie einer Solarzelle mit einer Photostromdichte von  $j_{\text{ph}} = \text{konst.} = 35 \text{ mA}/\text{cm}^2$  [54]. Ebenso eingezeichnet ist der Kurzschlussstrom  $I_{\text{SC}}$  und die offene Klemmspannung  $U_{\text{OC}}$ .

### 3.2.2 Weitere Kenngrößen einer Solarzellenkennlinie

Zwei markante Punkte in der Solarzellenkennlinie sind der sogenannte *Kurzschlussstrom*  $I_{SC}$  (SC: short circuit) und die *offene Klemmspannung*  $U_{OC}$  (OC: open circuit). Sie ergeben sich aus dem Fall der kurzgeschlossenen Solarzelle ( $U=0$ ), oder mit offener Klemmspannung ( $I=0$ ).

Schließt man eine Solarzelle kurz, so gleichen sich die Fermi-niveaus am Vorder- und Rückkontakt an. Wird die Solarzelle nun beleuchtet, entstehen Elektron-Loch-Paare, die durch das elektrische Feld in der Raumladungszone räumlich getrennt werden. Sie fließen durch die kurzgeschlossenen Kontakte auf die andere Seite der Solarzelle. Dadurch entsteht ein messbarer elektrischer Strom, der *Kurzschlussstrom*  $I_{SC}$ . Die Größe der Bandlücke bestimmt dabei den Anteil des Sonnenspektrums, dessen Energie ausreicht ein Elektron-Loch-Paar zu generieren. Eine kleine Bandlücke führt dabei zu einem großen Strom.

Bei einer beleuchteten Solarzelle mit offenen Klemmen, sammeln sich die generierten und räumlich getrennten Ladungsträger an den beiden Kontakten an. Dadurch baut sich eine Spannung auf, die gemessen werden kann, die *offene Klemmspannung*  $U_{OC}$ . Diese wirkt dem elektrischen Feld in der Raumladungszone entgegen und verhindert das weitere Trennen der Ladungsträger. Deswegen kann die offene Klemmspannung maximal den Wert der Bandverbiegung annehmen und es gilt, je grösser die Bandlücke desto grösser die Spannung, welche die Solarzelle liefern kann.

Nimmt man an, dass die Photostromdichte nicht von der Spannung abhängt, ergibt sich durch Einsetzen von  $U=0$  in Gl. 3.1 die Kurzschlussstromdichte:

$$j_{ges} = j_{ph} = j_{sc} \quad (3.5)$$

Die Kurzschlussstromdichte entspricht also der Photostromdichte. Durch Einsetzen von  $j_{ges}=0$  in Gl. 3.3 ergibt sich durch Umformen die offene Klemmspannung:

$$V_{OC} = \frac{AkT}{q} \cdot \ln \left( \frac{j_{ph}}{j_0} + 1 \right) \approx \frac{AkT}{q} \cdot \ln \left( \frac{j_{ph}}{j_0} \right) \quad (3.6)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der *Wirkungsgrad*  $\eta$  einer Solarzelle. Er gibt das Verhältnis der abgegebenen elektrischen Leistung  $P_{el}$  zur eingestrahnten Lichtleistung  $P_L$  an. Die elektrische Leistung ist das Produkt des fließenden Stroms und der anliegenden Spannung. Das Produkt erreicht zwischen den beiden Extrempunkten Kurzschluss und offene Klemmen einen Maximalwert  $P_{max}$  mit  $U_{max}$  und  $I_{max}$ . Der

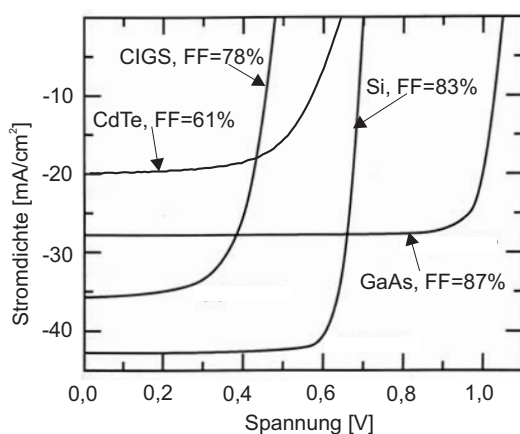
Wirkungsgrad ergibt sich aus:

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_L} = \frac{U_{max} \cdot I_{max}}{P_L} = \frac{U_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_L} \quad (3.7)$$

Dabei entspricht FF dem Füllfaktor einer Kennlinie, welcher das Verhältniss von  $U_{max} \cdot I_{max}$  zu  $U_{OC} \cdot I_{SC}$  beschreibt. Je „rechteckiger“ eine Kennlinie ist, desto größer ist der Füllfaktor. In Tab. 3.1 sind einige Kennwerte für verschiedene Solarzellen angegeben.

**Tabelle 3.1: Kennwerte verschiedener Solarzellen.**

Zelltyp	Effizienz [%]	Fläche [cm <sup>2</sup> ]	U <sub>OC</sub> [V]	I <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	Füllfaktor [%]
Si (Einkristallin)	24,7	4	0,706	42,2	82,8
Si (Dünnschicht)	16,6	4	0,645	32,8	78,2
GaAs (Einkristallin)	25,1	3,9	1,022	28,2	87,1
CuInGaSe <sub>2</sub>	19,2	0,408	0,689	35,7	78,1
CdTe	16,5	1,032	0,845	25,9	75,5
Farbstoffsolarzelle	8,2	2,36	0,726	15,8	71,2



**Abbildung 3.3:** Kennlinien verschiedener Solarzellen bei einer Bestrahlung von AM1,5. Dabei ist die Kennlinie einer CdTe-Solarzelle der Firma Antec mit einem Füllfaktor von 61 % angegeben nicht wie in der Tabelle FF=75 %.

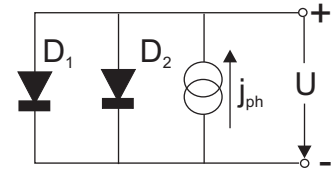
In Abb. 3.3 sind die Kennlinien verschiedener Solarzellen skizziert. Es ist deutlich ein Unterschied der Form der Kennlinien der Si- und GaAs-Solarzellen mit einem Füllfaktor über 82 % im Gegensatz zur CIGS-Solarzelle (FF=78 %) und Antec-CdTe-Solarzelle (FF=61 %) zu erkennen. Kennlinien mit einem höheren Füllfaktor sind deutlich „rechteckiger“.

### 3.2.3 pn-Übergang mit Störstellen-Rekombination (2-Dioden-Modell)

In einer idealen Solarzelle werden alle generierten Ladungsträger an den Kontakten abgeführt. In der Realität müssen allerdings Verluste wie z.B. durch Rekombination der Ladungsträger berücksichtigt werden. Dabei tragen besonders Störstellen in der Mitte der Bandlücke zur Rekombination bei. In einem Erstsaltbild (siehe Abb. 3.4) kann dieser Umstand durch eine Parallelschaltung zweier Dioden beschrieben werden (2-Dioden-Modell). Die einfache Diodengleichung wird dadurch um ein weiteres Ele-

Abbildung 3.4:

Ersatzschaltbild des 2-Dioden-Modells. Ideale Diode  $D_1$ , Diode  $D_2$  mit Störstellen-Rekombination und Stromquelle  $j_{ph}$ , die die Photostromdichte der beleuchteten Solarzelle darstellt.



ment für die Rekombination erweitert und es ergibt sich eine Gesamtstromdichte von:

$$j_{ges} = j_{ph} - j_{sp1} \cdot \left[ \exp \left( \frac{qU}{k_B T} \right) - 1 \right] - j_{sp2} \cdot \left[ \exp \left( \frac{qU}{2k_B T} \right) - 1 \right] \quad (3.8)$$

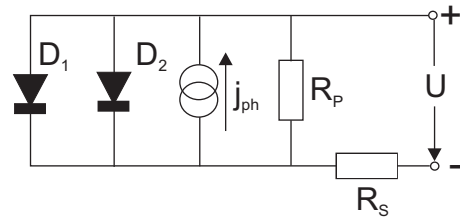
Dabei entspricht  $j_{sp1}$  dem Sperrsättigungsstrom für eine Diode mit ausschließlich Band-Band-Rekombination und  $j_{sp2}$  dem Sperrsättigungsstrom einer Dioden mit Störstellen-Rekombination. Dieses Modell gibt die IU-Kennlinien eines realen pn-Übergangs relativ gut wieder.

### 3.2.4 Ersatzschaltbild: Der Effekt von Serien- und Parallelwiderstand

Bei einer Solarzelle kann der Gesamtstrom als Summe des Stroms durch einen pn-Übergang im Dunkeln und des Stroms einer Stromquelle angesehen werden, die parallel geschaltet sind. In Abb. 3.5 ist das Ersatzschaltbild des 2-Dioden Modells ge-

Abbildung 3.5:

Ersatzschaltbild des 2-Dioden-Modells mit 2 zusätzlichen Widerständen: Diode  $D_1$  mit direkter Rekombination, Dioden  $D_2$  mit Störstellen-Rekombination, Stromquelle  $j_{sc}$  und Parallelwiderstand  $R_p$  und Serienwiderstand  $R_s$ .

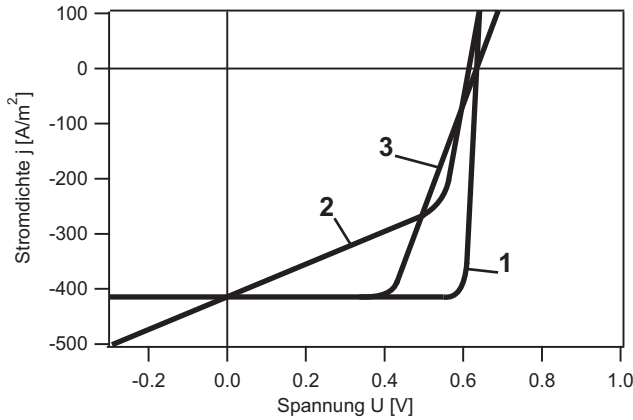


zeigt, welches noch um 2 weitere Elemente erweitert ist. Der Widerstand  $R_p$  der parallel zu den Dioden des zwei Dioden-Modells geschaltet ist steht für Kurzschlüsse in der Solarzelle. Der Parallelwiderstand  $R_p$  berücksichtigt Kristallfehler, nichtideale Dotierungsverteilungen, Pfade mit hoher Leitfähigkeit und andere Materialdefekte,

durch die Verlustströme entstehen, die den p-n-Übergang überbrücken. Bei qualitativ hochwertigen Solarzellen ist dieser Widerstand relativ groß. Der Serienwiderstand  $R_S$  fasst Spannungsabfälle an Transportwiderständen zusammen durch die ein höherer Gesamtwiderstand des Bauelementes entsteht. Das sind hauptsächlich der Widerstand des Halbleitermaterials, der Widerstand an den Kontakten und der Zuleitungen. Der Serienwiderstand sollte bei gefertigten Solarzellen möglichst gering sein. Die Kennliniengleichung erweitert sich damit zu:

$$j_{\text{ges}} = j_{\text{ph}} - j_{\text{Sp1}} \left[ \exp \left( \frac{q(U + jR_S)}{kT} \right) - 1 \right] - j_{\text{Sp2}} \left[ \exp \left( \frac{q(U + jR_S)}{2kT} \right) - 1 \right] - \frac{U + jR_S}{R_P} \quad (3.9)$$

In Abb. 3.6 sind die Solarzellenkennlinien für verschieden große Widerständen  $R_P$  und  $R_S$  dargestellt. Die Wirkung eines reduzierten Parallelwiderstands alleine (Kennlinie



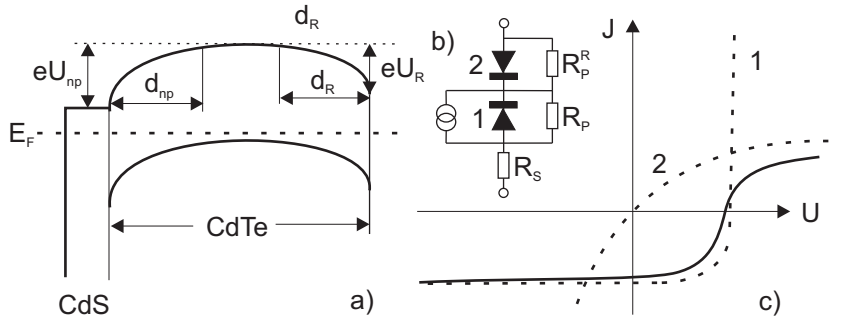
**Abbildung 3.6:**  
Solarzellenkennlinien mit unterschiedlichen Serien- und Parallelwiderständen  $R_S$  und  $R_P$ : 1) Ideale Kennlinie mit  $R_S=0 \Omega$  und  $R_P=\infty$ , 2) Kennlinie mit Verlustströmen  $R_S=0 \Omega$  und  $R_P=50 \Omega$ , 3) Kennlinie mit erhöhtem Serienwiderstand  $R_S=5 \Omega$  und  $R_P=\infty$ .

2) ist eine der Spannung proportionale Verschiebung der Kennlinie zu größeren positiven Strömen. Die Kennlinie wird durch eine lineare IU-Kennlinie überlagert. Dabei nimmt die offene Klemmspannung  $U_{OC}$  ab. Die Wirkung des Serienwiderstands alleine (Kennlinie 3) ist eine dem Strom proportionale Verschiebung der Kennlinie zu kleineren Spannungen. Hier verringert sich vor allem die Steigung des ansteigenden Abschnitts der IU-Kennlinie. Beide Effekte führen hauptsächlich zu einer Verkleinerung des Füllfaktors FF.

### 3.2.5 Einfluss des Rückkontakts auf die Kennlinie

Wie schon in Abschnitt 2.2 beschrieben, führt die Deposition eines Metalls auf einen Halbleiter oft zu einer Schottky-Barriere. Dies ist bei der Bildung des metallischen Kontakts einer Solarzelle besonders schädlich, wenn diese Barriere als Diode in umgekehrter Richtung zur pn-Diode agiert. Dieses Phänomen ist besonders bei der CdTe-

Solarzelle bekannt [55–59] und wird im Folgendem kurz erläutert. Ein gebräuchliches Modell, welches für die Simulation der elektrischen Kennlinie verwendet wird, ist die Reihenschaltung einer Diode in umgekehrter Richtung zum pn-Übergang (siehe Abb. 3.7 b)). Da alle vorkommenden Barrieren in einer polykristallinen Zelle schlecht vorhersagbar sind [58] wird zusätzlich ein zur Diode 2 paralleler Widerstand verwendet ( $R_P^R$ ). Weiterhin ist in Abb. 3.7 ein Serienwiderstand  $R_S$  und ein zur Diode 1 parallel geschalteter Widerstand  $R_P$  dargestellt. Das Resultat eines solchen Modells ist ein sogenannter „roll-over“, d.h. eine negative Krümmung der Kennlinie (Abnahme der Steigung) im 1. Quadrant der IU-Kennlinie (Abb. 3.7 c)). Es wird angenommen, dass



**Abbildung 3.7:**

Schematische Darstellung eines a) Banddiagramms der CdTe-Solarzelle mit np-Übergang sowie zusätzlicher Barriere am Rückkontakt. Zusätzlich ist in b) das entsprechende Ersatzschaltbild gezeigt sowie in c) die IU-Kennlinie eines entsprechenden Bauteils. Diese setzt sich aus der Kennlinie des np-Übergangs (1) und der entgegen gerichteten Diode am Rückkontakt zusammen [55].

die beiden Dioden unabhängig voneinander sind [56]. Dazu muss die CdTe-Schicht dicker als die beiden Raumladungszonen  $d_{np}$  und  $d_R$  der beiden Dioden sein (Abb. 3.7 a)). Wird eine Vorwärtsspannung  $U$  an diesen Stromkreis angelegt, so wird sie aufgeteilt in eine Spannung am np-Übergang  $U_{np}$ , eine Spannung am Rückkontakt  $U_R$  sowie auf einen Serienwiderstand  $j \cdot R_S$ .

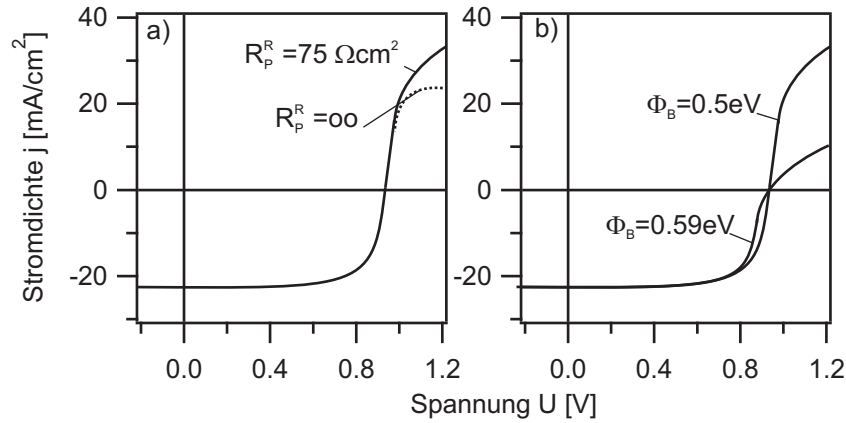
$$U = U_{np} + U_R + j \cdot R_S \quad (3.10)$$

Unter Beleuchtung kann die Stromdichte am np-Übergang  $j_{np}$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$j_{np} = j_{ph} - j_{np0} \left( \exp \left( \frac{qU_{np}}{AkT} \right) - 1 \right) - \frac{U_{np}}{R_P} \quad (3.11)$$

Die Stromdichte  $j_R$ , der durch den Rückkontakt fließt ist:

$$j_R = -j_{R0} \left( \exp \left( \frac{qU_R}{kT} \right) - 1 \right) - \frac{U_R}{R_P^R} \quad (3.12)$$

**Abbildung 3.8:**

**Simulierte IU-Kennlinie einer CdTe-Solarzelle mit a) unterschiedlichem Nebenwiderstand  $R_p^R$  und b) unterschiedlicher Barriere am Rückkontakt [56].**

Dabei ist  $j_{ph}$  die Photostromdichte,  $j_{np0}$  die Sperrsättigungsstromdichte des np-Übergangs und  $j_{R0}$  die Sperrsättigungsstromdichte des Rückkontakts.  $j_{R0}$  gibt den Punkt in der Kurve an, bei dem der roll-over anfängt. Aus der Addition der beiden Ströme ergibt sich der Gesamtstrom. Simulationen dieses Modells mit einer Barriere am Rückkontakt  $\Phi_B = 0,5 - 0,6$  eV haben folgende Abhängigkeiten gezeigt [56]:

- Mit steigender Spannung tritt der sogenannte „roll-over“ auf.
- Der Nebenwiderstand  $R_p^R$  an der Rückkontaktdiode beeinflusst ausschließlich den roll-over der IU-Kennlinie. Er gibt die Steigung der abgeknickten IU-Kennlinie an. Für einen hohen Nebenwiderstand  $R_p^R \rightarrow \infty$  wird die roll-over Kurve sehr flach. Der Widerstand hat keinen Einfluss auf den Füllfaktor der Solarzellenkennlinie (Abb. 3.8 a)).
- Eine Veränderung der Barrierenhöhe am Rückkontakt beeinflusst sehr stark den Füllfaktor, aber kaum die offene Klemmspannung (Abb. 3.8 b)).

Sites et al. [56] kamen mittels experimentell bestimmten IU-Kennlinien von CdTe-Solarzellen und ihrer Simulation zu dem Schluss, dass eine Barriere am Rückkontakt  $\Phi_B > 0,5$  eV den Füllfaktor maßgeblich beeinflusst. Die offene Klemmspannung dagegen ändert sich mit einer Barriere von bis zu 0,5-0,6 eV kaum.





---

## 4 Die polykristalline CdTe-Dünnschichtsolarzelle

Im Jahr 2005 hat die weltweite Produktion von Solarzellen einen Umfang von  $1.740 \text{ MW}_p$ <sup>1</sup> erreicht [60]. Bis dahin wurden Solarzellen mit einer Gesamtleistung von  $2 \text{ GW}_p$  [61] weltweit für unterschiedliche Anwendungen verwendet.

2005 wurden in Deutschland gemäß einer umfangreichen Untersuchung der Zeitschrift Photon Solaranlagen mit einer Gesamtleistung von  $914 \text{ MW}_p$  installiert [62]. In Deutschland verzeichnet die Photovoltaikherstellung im Jahr 2005 einen Zuwachs von 30 %. Wie aus einer internationalen Markterhebung der Zeitschrift Photon International hervorgeht, wurden im vergangenen Jahr 45 % aller Solarzellen von japanischen Unternehmen produziert, 19 % von deutschen. Deutschland gilt damit nach Japan als der zweitgrößte Hersteller von Photovoltaikanlagen. Es sind über 140 Hersteller in Deutschland verzeichnet und eine halbe Million Dächer sind mit Photovoltaikanlagen bedeckt.

Polykristalline Dünnschichtsolarzellen mit CdTe und  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  als Absorberschicht sind wegen ihrer guten Effizienz, Langzeitstabilität aber vor allem niedrigen Produktionskosten eine gute Alternative zu herkömmlichen Solarzellen. Aufgrund ihres hohen Absorptionskoeffizienten genügt eine  $2 \mu\text{m}$  dicke Absorberschicht, um das gesamte nutzbare Sonnenspektrum zu absorbieren. Es wurden bisher Effizienzen von 16,5 % für CdTe [63, 64] und 19,2 % für  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  [65] erreicht. In Tab. 4.1 sind die höchsten Effizienzen der drei relevanten Dünnschichttechnologien gesammelt [66]. Diese Solarzellen wurden im Labormaßstab hergestellt.

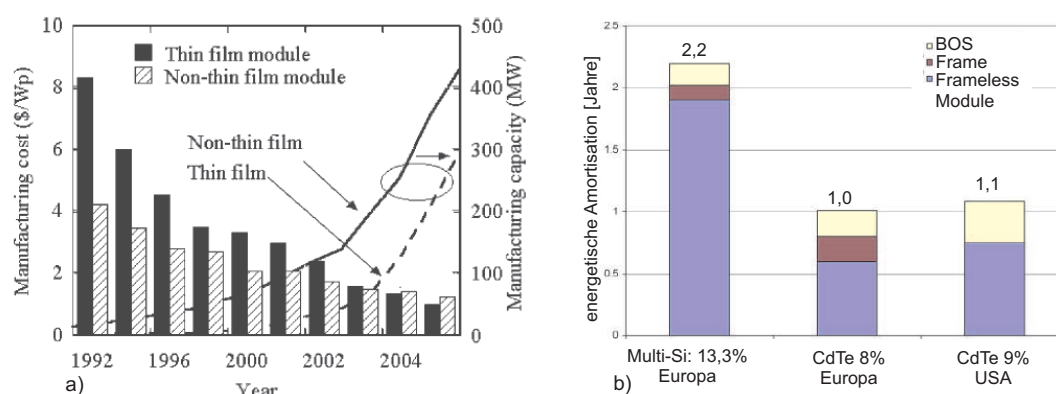
Wie schon erwähnt stellt die Dünnschichttechnik eine kostengünstige Alternative zur kristallinen Siliziumtechnologie dar und ermöglicht eine Vielfalt unterschiedlicher Bauteilkonfigurationen. In Abb. 4.1 a) ist die Verringerung der Produktionskosten für Dünnschicht- und Nicht-Dünnschicht-Solarzellen von 1992-2005 dargestellt (Die

---

<sup>1</sup> $\text{W}_p$ :  $\text{Watt}_{\text{Peak}}$ , Maßeinheit für die Spitzenleistung. Der angegebene Wert bezieht sich auf die Leistung bei TSC-Bedingungen (TSC: Standard-Test-Conditions), die dem Alltagsbetrieb nicht direkt entsprechen. Es wird bei  $25^\circ\text{C}$  Modultemperatur und  $1000 \text{ W/m}^2$  Bestrahlungsstärke gemessen

**Tabelle 4.1: Erreichte Effizienzen unterschiedlicher Dünnschichtsolarzellen im Labormaßstab.**

Zelltyp	Effizienz [%]	Fläche [cm <sup>2</sup> ]	U <sub>OC</sub> [V]	I <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	Füllfaktor [%]
a-Si	12,7	1	0,877	19,4	74,1
Si nanokristallin	10,1	1,2	0,539	24,4	76,6
CuInGaSe <sub>2</sub>	19,2	0,408	0,689	35,7	78,1
CdTe	16,5	1,032	0,845	25,9	75,5


**Abbildung 4.1:**

Darstellung a) der Entwicklung der Produktionskosten und -Kapazitäten für Dünnschicht- sowie anderen Solarzellen (2002 [67]). In b) ist die energetische Amortisation<sup>2</sup> für unterschiedliche PV-Technologien in Europa und den USA dargestellt (2004 [68])

Daten stammen von 2002, die Werte von 2003-2005 sind prognostizierte Werte). Die Kosten für die Dünnschichttechnologie verringerten sich um 64%, wohin gegen sich die Kosten für Nicht-Dünnschicht-Module lediglich um 51 % verringerten (bis 2002) [66]. In Abb. 4.1 b) ist die energetische Amortisation<sup>2</sup> für unterschiedliche Dünnschichttechniken aufgezeigt. Dabei gehört der linke CdTe-Balken zu Installationen auf Dächern in Europa und der rechte zu Installationen am Boden in den USA. Dewegen kommt es zu unterschiedlichen Rahmenkosten (Frame, Frameless) sowie BOS-Kosten (balance of system; z.B. Wechselrichter).

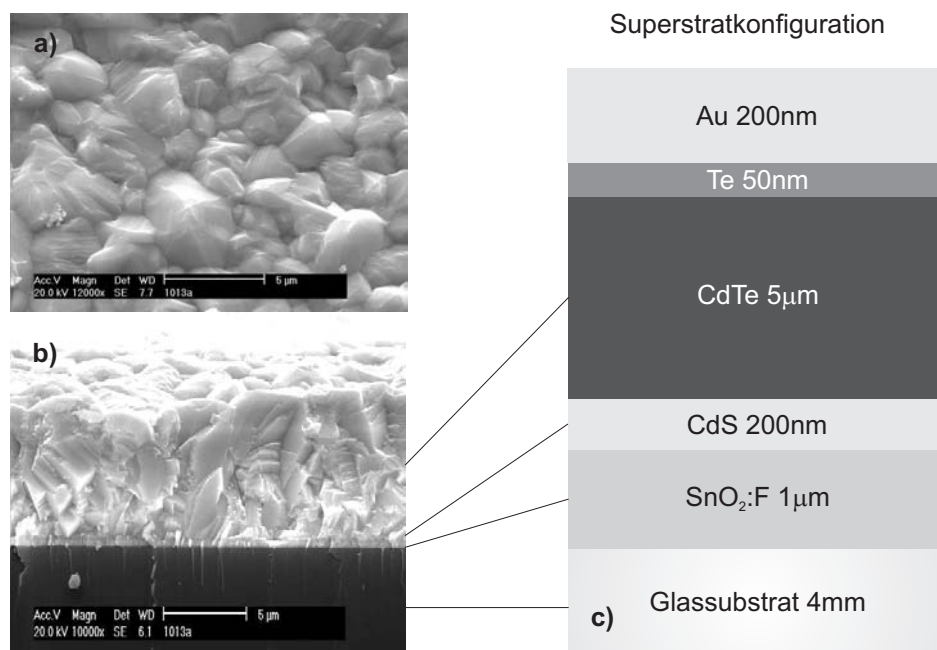
In diesem Kapitel wird im Abschnitt 4.1 auf den Aufbau der Solarzelle eingegangen. In Abschnitt 4.2 folgt dann eine genaue Abhandlung des Rückkontakts bzw. die Verwendung von ZnTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Cu<sub>2-x</sub>Te als Zwischenschicht. Die Präparation und Untersuchung von Cu<sub>2-x</sub>Te, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und dotierten ZnTe:N-Schichten ist ein wichtiger Teil dieser Arbeit. Aus diesem Grund wird eine Übersicht des Stands der Literatur

<sup>2</sup>Der Zeitpunkt, zu dem die Energie, die für die Herstellung einer Solarzelle aufgewandt wurde, durch selbige wieder erzeugt wurde.

über diese Materialien ebenfalls in Abschnitt 4.2 gegeben.

## 4.1 Aufbau der CdTe-Solarzelle

CdTe-Solarzellen können in der Substrat-, wie auch in der Superstrat-Konfiguration hergestellt werden. Dabei dient jeweils der Rückkontakt oder der lichtdurchlässige Frontkontakt als Substrat. Die höchsten Effizienzen wurden allerdings in der Superstrat-Konfiguration hergestellt. Abb. 4.2 zeigt rasterelektronische Aufnahmen eines Querschnitts und der Oberfläche einer CdTe-Solarzelle, die im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt hergestellt wurde. Ebenso ist ein schematischer Aufbau der CdTe-Solarzelle dargestellt.



**Abbildung 4.2:** HREM-Aufnahme der a) Oberfläche und b) eines Querschnitts einer CdTe-Solarzelle ohne Rückkontakt. Zusätzlich ist c) der schematische Aufbau einer CdTe-Solarzelle in der Superstrat-Konfiguration dargestellt.

Eine CdTe-Solarzelle besteht typischerweise aus vier Schichten:

- einem transparentes leitfähiges Oxid (TCO: transparent conducting oxide) als Frontkontakt,
- einer CdS-Schicht, die auch als Fenstermaterial bezeichnet wird,
- der Absorberschicht aus CdTe und

- einem Rückkontakt.

Auf diese vier Hauptkomponenten wird im Folgendem näher eingegangen.

#### 4.1.1 Die TCO-Schicht

Als TCO-Schicht können verschiedene Materialien verwendet werden wie  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$  (ITO),  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:F}$ ,  $\text{ZnO:In}$  oder verschiedene Stannate wie  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  (CTO) und  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (ZTO). Die Anforderungen an diese Materialeien sind [61]:

- Eine gute Bandanpassung zur Fensterschicht.
- Eine möglichst hohe Transparenz (über 85 % in dem relevanten Bereich von 400-860 nm).
- Einen möglichst geringen Widerstand ( $< 2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , Flächenwiderstand  $< 10 \Omega/\text{cm}^2$ ).
- Eine gute Stabilität auch bei höheren Temperaturen, bei denen die weiteren Schichten deponiert werden. D. h. möglichst keine Diffusion von Elementen aus der TCO-Schicht in das weitere Material.

In Tab. 4.2 sind die Transparenz sowie der Widerstand unterschiedlicher TCOs angegeben [61]. Oft werden die unterschiedlichen Eigenschaften der TCOs durch ein

**Tabelle 4.2: Eigenschaften verschiedener TCOs und Pufferschichten [61].**

Material	Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]	Transparenz [%]
$\text{SnO}_2\text{:F}$	$8 \cdot 10^{-4}$	80
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$	$2 \cdot 10^{-4}$	80
$\text{In}_2\text{O}_3\text{:F}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	85
$\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	$2 \cdot 10^{-4}$	85
$\text{Zn}_2\text{SnO}_4$	$1 \cdot 10^{-2}$	90
$\text{ZnO:In}$	$8 \cdot 10^{-4}$	85

Schichtsystem kombiniert. So wird oft auf eine Schicht mit niedrigem Widerstand (z.B. ITO) eine Schicht mit hohem Widerstand (z.B.  $\text{SnO}_2$ ) als Pufferschicht aufgebracht. Die Gründe für die Notwendigkeit dieser Pufferschicht sind nicht bekannt. Genannt werden einerseits das Verhindern von Überschlügen aufgrund von Löchern in der CdS-Fensterschicht [69] und das Verhindern der Diffusion aus der hochdotierten Schicht [31]. Denkbar ist aber auch, dass die niedrig leitfähige Schicht zu einer Reduktion des Parallelwiderstands beiträgt [69]. Andererseits ist die undotierte Schicht wesentlich für die Durchmischung an der TCO/CdS-Grenzfläche verantwortlich [31, 70, 71], was

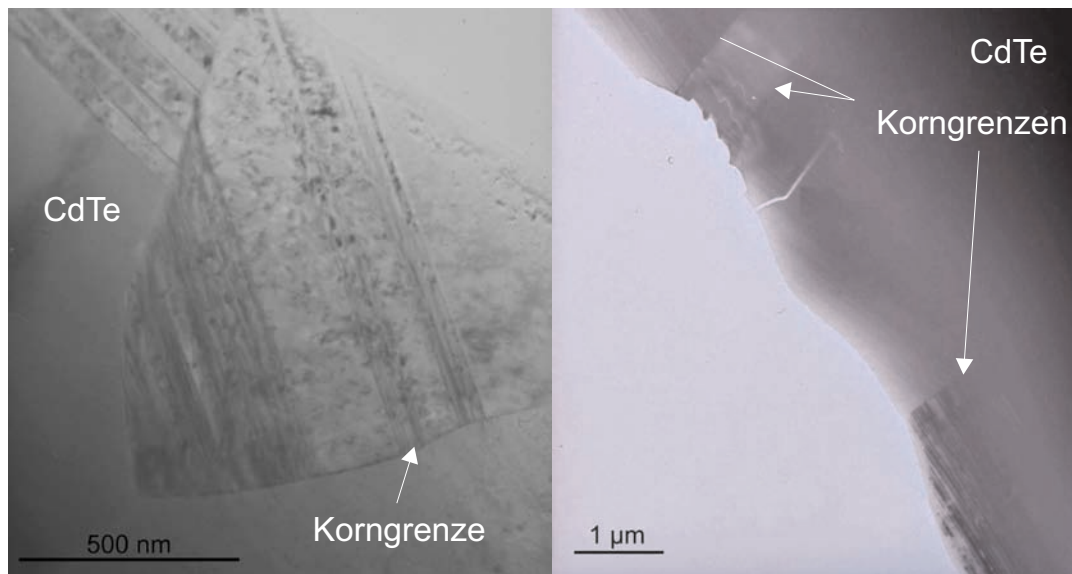
maßgeblich für die Reduktion von Grenzflächenzuständen ist und damit möglicherweise mitentscheidend für hohe Wirkungsgrade [35, 72–74]. Sehr vielversprechende Eigenschaften hat das Schichtsystem  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . Wu et al. erreichten mit diesem System eine Effizienz von 15,8 % [31]. Ein Nachteil ist allerdings die hohe Depositionstemperatur (über 600 °C) der Stannate. Eine Übersicht über die Verwendung verschiedener TCO's in CdTe-Solarzellen wurde kürzlich von Ferekides et al. gegeben [75].

#### 4.1.2 Die CdS-Fensterschicht

Wegen der limitierten Dotierbarkeit [51] sowie des hohen Absorptionskoeffizienten von CdTe ist eine hoch-effiziente CdTe-Homodiode nicht realisierbar. Deswegen wird mittels n-CdS und p-CdTe ein Hetero-Übergang gebildet. CdS hat eine Bandlücke von 2,42 eV und ist ausreichend leitfähig. CdS kann wie CdTe mit den üblichen Depositionsmethoden (CBD: chemical bath deposition, PVD: physical vapor deposition) stöchiometrisch abgeschieden werden und wächst in der hexagonalen Wurtzitstruktur auf. Mit CBD werden die besten Bauteile hergestellt, da die CdS-Schicht sehr dünn und trotzdem dicht, d.h. ohne Löcher (sogenannte „pin-holes“), abgeschieden werden kann [76]. Durch die geringere Dicke werden Absorptionsverluste in der CdS-Schicht reduziert. Mittels Abscheidung im Hochvakuum, wie thermisches Verdampfen oder CSS (closed space sublimation), werden wenige hundert nanometergroße säulenförmige Körner mit Vorzugsorientierung hergestellt. Bei dünnen Schichten kommt es hier allerdings häufig zu pin-holes und damit zu einem direkten Kontakt der CdTe-Schicht mit dem TCO Fenstermaterial. Derartige Kontakte führen in der Regel zu sehr niedrigen Parallelwiderständen und wirken somit offenbar als Kurzschlüsse [76]. Zahlreiche Versuche wurden unternommen, die Kristallinität durch den Einbau oder eine Behandlung mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{CdCl}_2$  zu verbessern [77–79]. Es ist bekannt, dass die  $\text{CdCl}_2$ -Behandlung eine Durchmischung der CdTe/CdS-Grenzfläche verursacht [33, 35, 80–82] und damit eine Reduzierung der Defekte an der Grenzfläche bewirkt [35, 74, 83].

#### 4.1.3 Die CdTe-Absorberschicht

CdTe hat eine Bandlücke von 1,49 eV [84] und kann ebenso mit den oben genannten Verfahren abgeschieden werden. Im Fachgebiet Oberflächenforschung wird die Herstellung von CdTe-Solarzellen mittels CSS Abscheidung untersucht. In Abb. 4.3 ist eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme einer CSS CdTe-Schicht dargestellt. Deutlich sind die mehrere Mikrometer großen CdTe-Körner zu



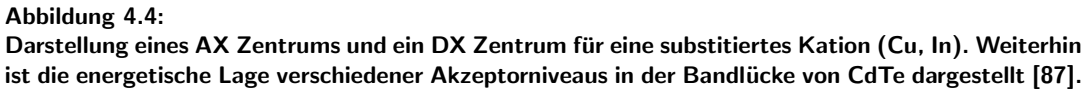
**Abbildung 4.3:**  
TEM Aufnahmen einer CSS-CdTe-Schicht. Deutlich sind die Korngrenzen der mehrere Mikrometer grossen Körner zu erkennen.

erkennen.

Die Dotierfähigkeit ist gering ( $p \approx 1 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$ : siehe [48, 49] für theoretische bzw. [50] für experimentelle Werte). Für die Dotierfähigkeit sind folgende Faktoren limitierend:

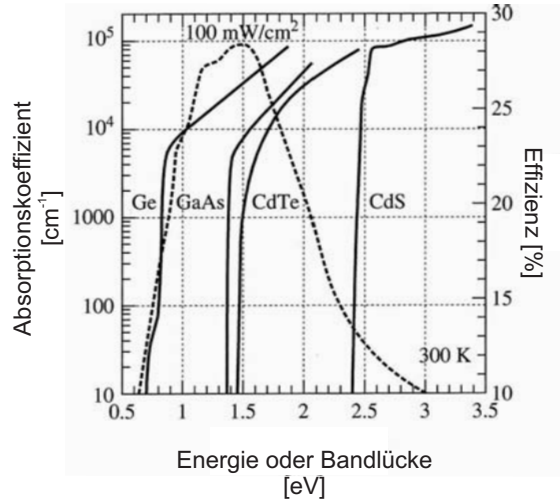
- Der entsprechende Dotant hat nur eine geringe Lösbarkeit.
- Der entsprechende Dotand hat eine gute Löslichkeit, aber das Defektniveau liegt zu tief in der Bandlücke, so dass der Defekt bei Raumtemperatur nicht ionisiert ist.
- Der Defekt ist gut löslich und ionisierbar, aber die Verschiebung des Fermi-niveaus aufgrund der Dotierung kann zur Formierung entgegengesetzt geladener Eigendefekte oder Defektkomplexen des Dotanden (DX oder AX) führen. Diese verhindern eine weitere Verschiebung des Fermi-niveaus (Selbstkompensation).

Ein AX Zentrum entsteht durch den Bruch zweier Bindungen und ein Aufeinanderzubewegen zweier Anionen. Die Anionen formen dabei eine Anion-Anion-Bindung [85]. Ein DX Zentrum entsteht durch den Bruch einer Einfachbindung. Das substituierte Kation oder das Cadmiumatom neben dem substituierten Anion verlagert sich dabei in (111) Richtung [86]. In Abb. 4.4 ist eine schematische Darstellung eines AX und DX Zentrums gezeigt. Weiterhin sind die berechnete energetischen Lagen verschiedener



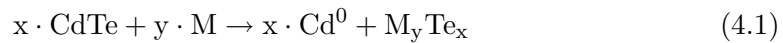
Der Absorptionskoeffizient von CdTe ist sehr hoch. In Abb. 4.5 ist ein Absorptionsspektrum von verschiedenen Halbleitermaterialien dargestellt. Der hohe Absorptionskoeffizient von über  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  für Photonen mit einer Energie grösser als die Bandlücke führt zu einer Absorption des Sonnenspektrums von 99 % bei einer Schichtdicke von  $2 \mu\text{m}$  [88]. Probleme bereitet allerdings die pin-hole freie Abscheidung einer dünnen Schicht. Dazu muß das Wachstum genau kontrolliert werden können, was zur Zeit im Fachgebiet Oberflächenforschung systematisch untersucht wird. Dicke Schichten führen wegen des hohen Widerstands von CdTe zu einem hohen Serienwiderstand der Solarzelle.

**Abbildung 4.5:**  
Absorptionsspektrum verschiedener Halbleitermaterialien [88]. Zusätzlich ist der theoretische maximale Wirkungsgrad für Solarzellen bei einer Bestrahlung von AM1,5 ( $100 \text{ W/cm}^2$ ,  $25^\circ \text{C}$ ) über der Bandlücke aufgetragen (gestrichelte Linie). CdTe mit einer Bandlücke von  $1,49 \text{ eV}$  liegt im Maximum.



Ebenso wichtig für die Zelle ist die Nachbehandlung mit  $\text{CdCl}_2$  durch einen sogenannten „Aktivierungsschritt“. Die Aktivierung kann durch Eintauchen der Probe in eine  $\text{CdCl}_2$ -haltige Lösung, durch Tempern in  $\text{CdCl}_2$ -Atmosphäre oder durch Aufdampfen von  $\text{CdCl}_2$  und Tempern bei  $T \approx 400^\circ \text{C}$  geschehen. Nicht klar ist, ob zur Aktivierung Sauerstoff nötig ist. Verschiedene Untersuchungen der Auswirkungen sind in der Literatur zu finden [32, 70, 79, 80, 89–92]. Wie schon erwähnt, führt die Aktivierung zu einer Durchmischung der  $\text{CdS}/\text{CdTe}$ -Grenzfläche und zur Bildung einer  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  Zwischenphase und damit zur Passivierung elektronischer Zustände [70, 74, 80] (möglicherweise auch in der Absorberschicht).

$\text{CdTe}$  hat ein Ionsitationspotential von  $I_p \approx 6 \text{ eV}$ . Zur Bildung eines ohmschen Rückkontakts für p- $\text{CdTe}$  ist theoretisch ein Material mit einer Austrittsarbeit von  $\varphi > 5,7 \text{ eV}$  nötig. Studien haben allerdings gezeigt, dass  $\text{CdTe}$  mit nahezu allen Metallen (auch mit Edelmetallen) reagiert und sich dabei zersetzt [93–97]. Die Reaktion eines Metalls  $M$  mit  $\text{CdTe}$  kann dabei wie folgt ablaufen:

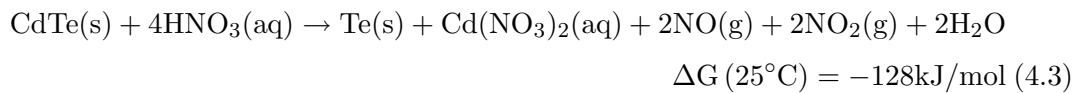
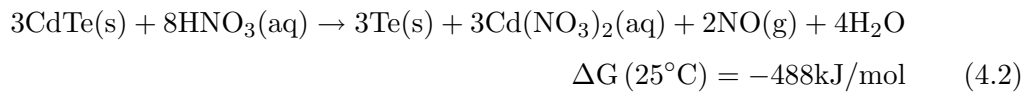


Dabei entsteht elementares Cadmium und ein Metaltellurid. Dies hat schwerwiegende Folgen für die Kontaktbildung, denn das elementare Cadmium führt vermutlich zu Zuständen in der Bandlücke und damit zum Pinning des Fermi-niveaus an der  $\text{CdTe}$ -Grenzfläche [93–97] (siehe Abschnitt 2.2.2). Dadurch kommt es zu einer geringen Variation der Schottky-Barriere mit sich ändernder Austrittsarbeit bei unterschiedlichen Metallen.



#### 4.1.4 Der Rückkontakt

Die kommerzielle Rückkontaktbildung erfolgt meist über einen nasschemischen Prozess. Nach der Aktivierung (siehe Abschnitt 4.1.3) und vor der Abscheidung des eigentlichen Rückkontaktmaterials wird die CdTe-Oberfläche mit einem Gemisch aus Salpeter- ( $\text{HNO}_3$ ) und Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) sowie deionisiertem Wasser (NP-Ätze) behandelt. Alternativ wird auch eine Brom-Methanollösung ( $\text{Br}:\text{CH}_3\text{OH}$ ) verwendet. Diese Behandlung entfernt einerseits die Oberflächenoxide und führt andererseits zu einer Telluranreicherung an der CdTe-Oberfläche [98]. Für den Ätzvorgang werden dabei folgende Reaktionen angenommen [99]:



Die entstehende Te-Schicht ist hochleitfähig. Sie bildet zum Valenzbandmaximum des CdTe eine Barriere von 0,5 eV [98]. Auf diese Te-Schicht wird dann das weitere Rückkontaktmaterial (meist  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und Nickel oder Molybdän) abgeschieden. Da Cadmium für das Pinning des Fermi-niveaus an der Oberfläche verantwortlich gemacht wird [96, 97] könnte die Te-Schicht maßgeblich für einen guten Rückkontakt sein, da sie bei der folgenden Abscheidung von Metallen die Bildung von elementarem Cadmium, im Gegensatz zur direkten Abscheidung von Metallen auf CdTe, verhindert. Trotz der positiven Eigenschaften der Te-Schicht verbleibt am Rückkontakt eine Barriere von 0,5 eV [98], die zu nicht idealen Kontakteigenschaften führt. Da die Bildung von stabilen Tunnelkontakten mit einer hochdotierten CdTe-Schicht nicht realisierbar ist, verbleibt die Suche nach verbesserten Rückkontakten eine wesentliche Aufgabe der Forschung an der CdTe-Solarzelle.

## 4.2 Alternative Rückkontakte

In dieser Arbeit werden kupferhaltige Materialien sowie ZnTe und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  als Zwischenschichten am Rückkontakt für die CdTe-Solarzelle untersucht. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt eine Übersicht über diese Materialien gegeben.

#### 4.2.1 Kupferhaltige Rückkontakte

Zur Verbesserung der Effizienz von CdTe-Solarzellen werden häufig kupferhaltige Rückkontakte in Verbindung mit einer Thermobehandlung verwendet. Die höchsten Wirkungsgrade bei CdTe-Solarzellen von 16% [63, 64, 100] wurden mit kupferhaltigen Rückkontakten erreicht. Als Material kommen Kupfertellurid  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , kupferhaltige Pasten und mit Kupfer dotierte Halbleiter wie  $\text{ZnTe}:\text{Cu}$  zum Einsatz. Kupfer beeinflusst die CdTe-Solarzelle durch verschiedene Mechanismen. Bei der Verwendung von Kupfer am Rückkontakt kommt es zur Reaktion von Kupfer mit CdTe und zur Bildung einer  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Phase, welche die Barriere am Rückkontakt erniedrigen soll [101]. Auf diesen Aspekt wird später noch genauer eingegangen. Desweiteren führt eindiffundierendes Kupfer zu einer erhöhten p-Dotierung des CdTe [102, 103] am Rückkontakt und dadurch zu einer Verringerung der Barrierebreite. Der Dotiermechanismus wird einem Cu-atom auf einem Cd-Gitterplatz  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  (deep acceptor), einem interstitiellen Cu-Atom  $\text{Cu}_{\text{i}}$  (shallow donor) und verschiedenen Komplexen in der Form  $[\text{Cu}_{\text{i}}^+ - \text{V}_{\text{Cd}}^-]$  (shallow acceptors) zugeordnet [102–108]. Dabei hat vor allem  $\text{Cu}_{\text{i}}$  einen sehr hohen Diffusionskoeffizienten ( $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei  $300^\circ\text{C}$ ) [105, 109]. Eine erhöhte Akzeptorenkonzentration führt zu einer höheren offenen Klemmspannung  $U_{\text{OC}}$  der Solarzelle [104, 110].

Durch die Verwendung von Cu im Rückkontakt kann die Effizienz der Zellen verbessert werden. Dies geht jedoch mit einer stärkeren Degradation dieser Zellen einher [81, 104, 111, 112]. Die typische Degradation führt zu einer Verringerung der offenen Klemmspannung  $U_{\text{OC}}$  und des Füllfaktors FF und zu einer Erhöhung der Ladungsträgerrekombination, des Serienwiderstands und der Kontaktbarriere [79, 112]. Kupfer diffundiert vermutlich schon bei der Abscheidung in die CdS-Schicht am Frontkontakt [81, 112, 113]. Die Ursache hierfür ist nicht geklärt, eine Vermutung für die treibende Kraft ist die Reaktion von Kupfer mit dem Schwefel des CdS [113]. Die Diffusion findet offenbar entlang der Korngrenzen statt [113, 114]. Damit kommt es vermutlich zu einer erhöhten Konzentration von Kupfer in CdTe-Schichten bei kleineren Körnern [106, 107]. Die Akkumulation von Kupfer in den Korngrenzen im CdS führt nicht direkt zu einer Verschlechterung der Zelle. Kupfer bildet vermutlich tiefe Störstellen in der Bandlücke des CdS [115], was zu einer erhöhten Rekombination von Ladungsträgern führt. Außerdem bewirkt die Diffusion von Kupfer ins CdS eine Verarmung an Kupfer am Rückkontakt. Es wird vermutet, dass das Kupfer erst bei einer starken Anreicherung in CdS und bei erhöhter Belastung der Zelle in die Körner des CdS eindringt und zusammen mit Chlor Komplexe wie  $[\text{Cu}_{\text{Cd}}^- - \text{Cl}_{\text{Te}}^+]$  bildet, welche zu einer Verringerung der effektiven Donatorkonzentration in CdS führen. Dies bewirkt

eine Verringerung der Leitfähigkeit des CdS [113]. Desweiteren wird vermutet, dass Heizen, längeres Lagern oder ein elektrisches Feld den Dotierkomplex  $[Cu_i^+ - V_{Cd}^-]$  und das substituierte Cu-Atom beeinflussen und damit die Dotierung des CdTe verändert wird [104, 108].

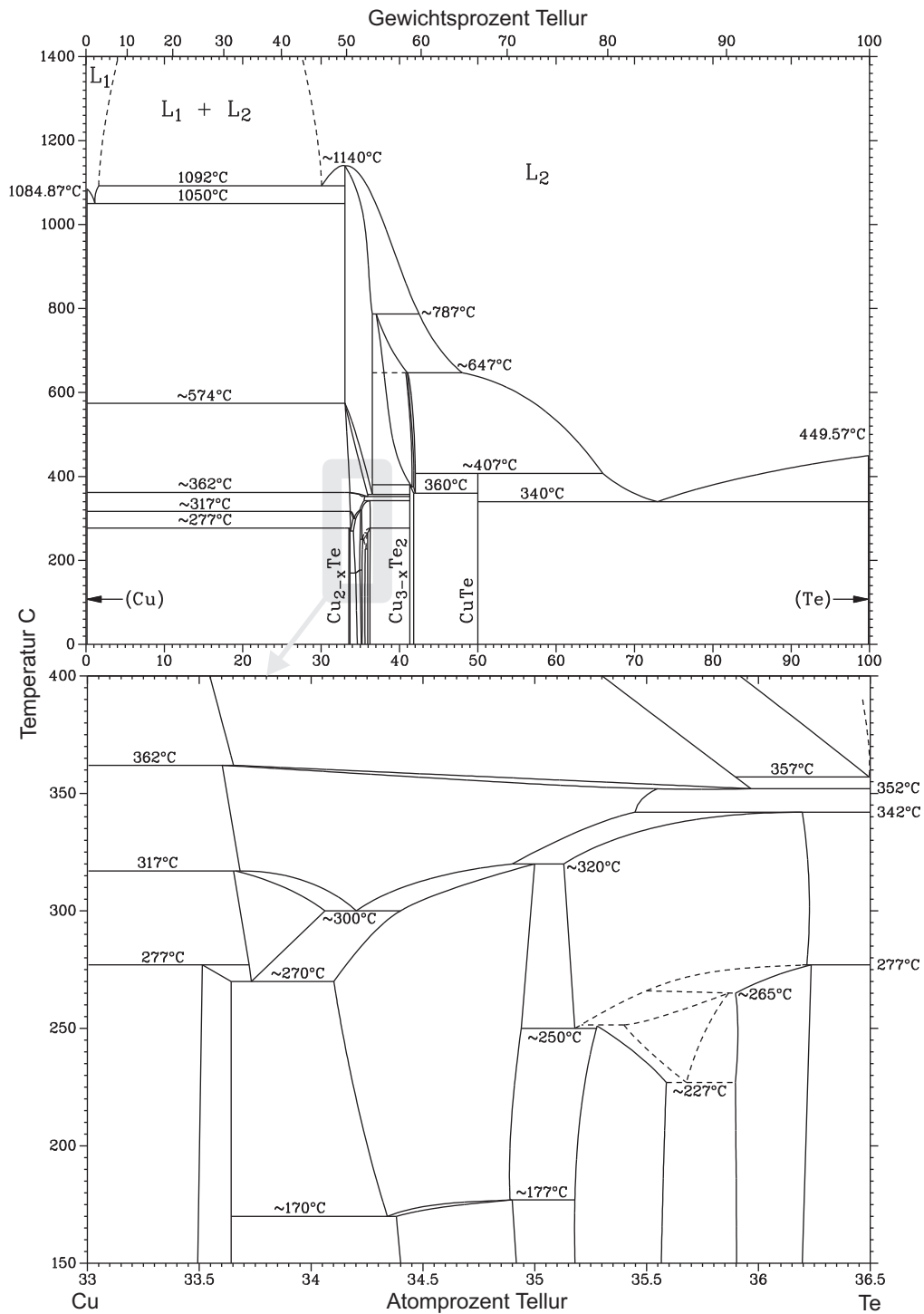
Um die Instabilität zu untersuchen und die Degradierungsmechanismen zu finden haben verschiedene Gruppen kupferhaltige Solarzellen unter verschiedenen Belastungen untersucht [102, 103, 110, 112, 115]:

- erhöhte Temperatur,
- beleuchtet und unbeleuchtet,
- mit angelegter Spannung, mit offenem oder kurzgeschlossenem Stromkreis,
- unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen ( $N_2$ , Luft, Vakuum).

Der Zustand der Solarzelle wird dabei mittels IU-Kennlinien überprüft. Dabei wurde beobachtet, dass die Zellen am stärksten bei offenem Stromkreis oder mit angelegter, positiver Spannung degradieren. Der positive Ladungsträger  $Cu_i$  hat in CdTe den höchsten Diffusionskoeffizienten und damit ist der Diffusionsstrom dem Driftstrom der Kupferionen aufgrund des elektrischen Feld am pn-Übergang entgegengesetzt. Bei offener Klemmenspannung oder bei angelegtem positiven Feld wird das Feld am pn-Übergang aufgehoben oder sogar umgekehrt. Dadurch wird die Degradation beschleunigt [106]. Die beste Möglichkeit diese Degradation zu verringern, ist die Verwendung von möglichst wenig Kupfer in CdTe-Solarzellen, sowie die Zellen möglichst nicht erhöhter Temperatur und Beleuchtung bei offenen Klemmen auszusetzen.

Die Rückkontaktbildung von kupferhaltigen Materialien wurde von vielen Gruppen untersucht [55, 61, 83, 102–104, 107, 108, 112, 117–121]. Meistens wird dabei die CdTe-Oberfläche mit NP-Ätze oder Brommethanol geätzt, um eine tellurreiche Oberfläche zu erhalten. Auf die wird das kupferhaltige Material gebracht und bei 180-250°C geheizt. Dabei kommt es zu der Bildung einer  $Cu_{2-x}Te$ -Phase. Die Zusammensetzung der  $Cu_{2-x}Te$ -Phase hängt von der Dicke der Tellurschicht und der Menge des angebotenen Kupfers ab. McCandless et al. kamen dabei zu dem Ergebnis, dass CuTe einen sperrenden Kontakt und  $Cu_{2-x}Te$  einen ohmschen Kontakt zu CdTe bildet [92].

In Kap. 6 werden  $Cu_{2-x}Te$ -Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung mittels PES und XRD untersucht und der Einfluß der Zusammensetzung auf die CdTe/ $Cu_{2-x}Te$ -Grenzfläche erforscht. In Abb. 4.6 ist das Phasendiagramm für Cu und Te dargestellt.



**Abbildung 4.6:**  
Phasendiagramm von Cu und Te. Unten ist der Bereich zwischen 33 und 36.5% Tellur vergrößert dargestellt [116].

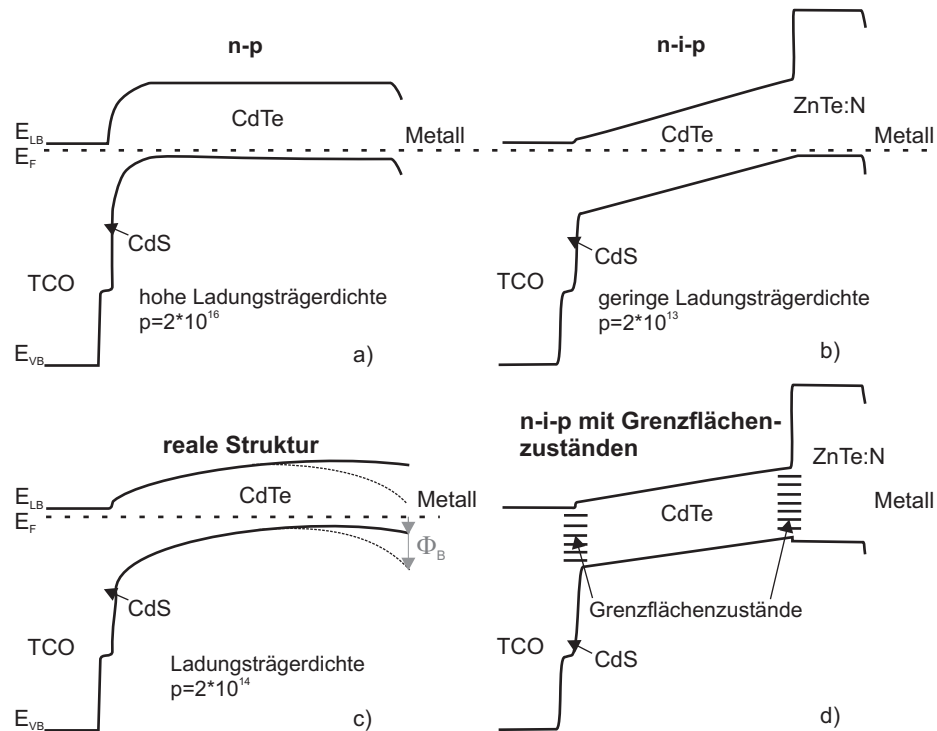
### 4.2.2 Verwendung von dotierten ZnTe-Schichten als Rückkontakt

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit war die Untersuchung von Stickstoff dotiertem ZnTe zur Verwendung als Zwischenschicht für den Rückkontakt. Gemäß der *common anion rule* [122] ist ein geringer Valenzbandsprung für die CdTe/ZnTe-Grenzfläche zu erwarten. Laut diesem phänomenologischen Modell wird die Lage des Valenzbandmaximums in Verbindungshalbleitern ausschließlich von der Elektronegativität des Anions bestimmt. Bei dem Kontakt zweier Verbindungshalbleiter mit dem gleichen Anion ist daher eine gegen Null gehende Valenzbanddiskontinuität zu erwarten (Vorausgesetzt die beiden Verbindungen haben die gleiche Struktur). In der Tat ergeben theoretische sowie experimentelle Untersuchungen einen geringen Valenzbandoffset von 0-0,1eV [93, 123–127] was im Rahmen dieser Doktorarbeit bestätigt wurde. Wie in Kapitel 5.4 beschrieben, erfolgt die Kontaktierung des Rückkontakts meist über einen nasschemischen Ätzschritt. Dieser ist allerdings technisch gesehen ungünstig, da dazu die Zellen aus dem Vakuum ausgeschleust und nach der Behandlung getrocknet und wieder eingeschleust werden müssen. Durch die Verwendung von ZnTe soll dieser Schritt vermieden und durch einen zusätzlichen Depositionsschritt ersetzt werden, der im Vakuum erfolgen kann. Ebenso ermöglicht die Verwendung von ZnTe am Rückkontakt die Realisierung einer nip-Struktur der Solarzelle. Diese besteht aus einer intrinsischen Absorberschicht zwischen zwei hoch dotierten  $n^+$  und  $p^+$  Halbleiterschichten getrennt durch Heterokontakte. Diese sehr einfache Bauweise wurde bereits für weitere Dünnschichtsolarzellen vorgeschlagen [128]. Dabei werden sehr hohe Effizienzen erwartet, wenn die Diffusionslänge  $l = (D\tau)^{1/2}$  beider Ladungsträger größer als die Schichtdicke  $d$  des Absorbers ist. Dieser muß weiterhin eine Dicke von mindestens  $3/\alpha$  ( $\alpha$ : Absorptionskoeffizient) haben, um die gesamte elektromagnetische Strahlung nutzen zu können [74]. In Abb. 4.7 a) und b) ist die Bandstruktur der np- im Vergleich zur nip-Struktur dargestellt. Der Unterschied liegt vor allem in der Dotierung der CdTe-Schicht welche entweder als p-dotierter oder als undotierter Halbleiter verwendet wird. In der Literatur werden diese beiden Modelle kontrovers diskutiert. Vermutlich entspricht die reale CdTe-Solarzelle aufgrund der schwachen p-Dotierung des CdTe ( $< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) einer Mischung beider Modelle (siehe Abb. 4.7 c)).

Die Vor- und Nachteile der nip-Struktur sind:

#### Vorteile

- Es ist keine Dotierung des CdTe nötig.
- Durch einen Leitungsbandoffset am Rückkontakt ist ein Verlust durch den



**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung der a) np-, b) nip- und c) der realen Bandstruktur der CdTe-Solarzelle. In d) ist die pin-Bandstruktur mit Grenzflächenzuständen gezeigt. Die angegebene Ladungsträgerdichte gilt der CdTe-Schicht.

Transport von Elektronen im Leitungsband über die Grenzfläche nicht möglich.

- Durch eine geeignete Wahl der Kontaktmaterialien (hoch dotierte Halbleiter) ist eine maximale offene Klemmspannung möglich.

### Nachteile

- Durch die geringe Dotierung ist die CdTe-Schicht schlecht leitfähig. Um den Serienwiderstand gering zu halten, sind sehr dünne Schichten nötig ( $1-3\,\mu\text{m}$ ), die die Bildung von Löchern „pin-holes“ begünstigen.
- Zustände in der Bandlücke an den Grenzflächen reduzieren das elektrische Feld im CdTe und damit die offene Klemmspannung und bilden Rekombinationszentren aus (siehe Abb. 4.7 d)).

ZnTe hat zwar eine große Bandlücke von  $E_g = 2,29\,\text{eV}$  [129–133], es lässt sich allerdings im Gegensatz zu CdTe sehr hoch p-dotieren [48, 134–137]. Dies ist notwendig, um eine schmale Barriere am Halbleiter/Metall-Kontakt zu bilden, die durchtunnelt werden kann. Ohne Dotierung hat ZnTe einen sehr hohen Widerstand von  $\rho > 10^5\,\Omega\text{cm}$

[130, 133, 138]. Die Dotierung erfolgt hauptsächlich mit Stickstoff oder Kupfer.

Die Dotierbarkeit von ZnTe sowie CdTe und den Mischsystemen CdZnTe, CdMgTe und ZnMgTe mit Stickstoff wurde von Baron et al. untersucht [134, 139–141]. Dabei kamen sie zu dem Ergebniss, dass das Vorhandensein von Zn eine wichtige Rolle spielt: die Dotierbarkeit von ZnTe nimmt mit dem Einbau von Mg und Cd ab. Zur p-Dotierung substituiert ein N-Atom ein Te-Atom und es entsteht ein  $N_{Te}$ -Akzeptor mit einer Ionisationsenergie von  $51 \pm 1 \text{ meV}$  [134]. Der Bindungsabstand Zn-Te (in ZnTe) von  $2,62 \text{ \AA}$  kommt dem Bindungsabstand Zn-N von  $2,16 \pm 0,05 \text{ \AA}$  (in ZnTe:N) am nächsten [134, 141–143]. Damit ist die Deformation des Gitters bei der Anwesenheit von Zn am geringsten, d.h. der elastische Anteil der Bildungsenergie für die Bildung eines  $N_{Te}$  ist minimal. Diese Theorie wird durch die Tatsache unterstützt, dass die Dotierbarkeit von ZnTe mit steigendem Gitterparameter sinkt. Ebenso ist die Bildungsenthalpie von  $Zn_3N_2$  geringer als die von  $Cd_3N_2$  und  $Mg_3N_2$  ( $-H_{Zn_3Te_2} = 20 \text{ kJ/mol}$ ,  $-H_{Cd_3Te_2} = 160 \text{ kJ/mol}$ ,  $-H_{Mg_3Te_2} = 460 \text{ kJ/mol}$ ). Damit gibt es eine geringere Tendenz zur Bildung von  $Zn_3N_2$  und ein großer Anteil von eingebauten N führt zur Dotierung des ZnTe [134, 141–143]. So konnte auch bei der Sputterdeposition von ZnTe mit einem hohen Anteil von  $N_2$  im Sputtergas keine  $Zn_3N_2$ -Verbindung nachgewiesen werden [126].

Hochleitfähige Schichten wurden mittels MBE und einer Stickstoffplasmaquelle mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $p = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , einer Beweglichkeit von  $\mu_p = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  hergestellt [134].

Polykristalline ZnTe:N-Schichten wurden von Drayton et al. mittels Reaktivsputtern mit 1-5%  $N_2$  im Sputtergas hergestellt und untersucht [144–146]. Die Leitfähigkeit dieser Schichten steigt nur wenig mit steigendem Stickstoffgehalt, dabei steigt zwar die Ladungsträgerkonzentration, allerdings fällt die Beweglichkeit. Die leitfähigsten Schichten wurden bei einem Anteil von 3% im Sputtergas und bei einer Substrattemperatur von  $350^\circ\text{C}$  hergestellt. Schichten mit einem Widerstand von  $\rho = 2 \Omega\text{cm}$  (nach Heizen) und guter optischer Transparenz konnten hergestellt werden [144, 145]. Ebenso konnte eine deutliche Abhängigkeit der Dotierung mit dem Gasdruck festgestellt werden. Die Dotierbarkeit steigt scheinbar mit dem Arbeitsdruck, allerdings fällt die Depositionsrate. Es wurde eine Arbeitsdruck von  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$  als Kompromis gewählt.

In früheren Arbeiten dieser Arbeitsgruppe konnten ebenfalls gesputterte ZnTe:N-Schichten mit einem Widerstand von  $\rho = 4 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$  hergestellt werden [123, 126]. Auch hier wurde eine Verbesserung der Dotierbarkeit mit steigendem Druck festgestellt.

Ein großer Nachteil der Dotierung von ZnTe mit Stickstoff ist die geringe Temperaturstabilität. Laut Literatur entweicht der Stickstoff ab einer Temperatur von etwa 400 °C aus dem ZnTe und es kommt zu einer Verringerung der Leitfähigkeit [137].

Erste Versuche mit der Dotierung von ZnTe mit Cu wurden von Nouhi et al. [147] durchgeführt. Weitere Untersuchungen wurden von Gessert et al. berichtet, wobei entsprechende Schichten durch Sputtern hergestellt wurden. Es wurden Schichten mit Ladungsträgerkonzentrationen von  $p > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 0,5\text{-}1 \text{ } \Omega\text{cm}$  mit einer Kupferkonzentration von 2-6% hergestellt [117, 130, 138]. An dieser Stelle gehen die Autoren davon aus, dass das Kupfer dabei ein Zn-Atom substituiert. Das in der Regel verwendete Magnetronspütern führt zu einer leichten Zn-Verarmung, wodurch mehr mit Cu-Atomen zu ersetzende Zn-Leerstellen zur Verfügung stehen [117]. Allerdings ist die Dotiereffizienz relativ gering, was vermutlich auf die Bildung von Fremdphasen wie CuTe oder Cu<sub>2</sub>Te zurückzuführen ist. Gessert et al. haben mit einem ZnTe:Cu/Ti Rückkontakt eine CdTe-Solarzelle mit einer Effizienz von  $\eta = 11\%$ ,  $U_{OC} = 820 \text{ mV}$  und einem Füllfaktor von  $FF = 77\%$  hergestellt [131].

Die hohe Dotierbarkeit von ZnTe, die große Bandlücke und gute optische Transparenz sowie die gute Bandanpassung an CdTe ermöglichen ebenfalls die Verwendung von ZnTe in einer Tandemsolarzelle [119, 148].

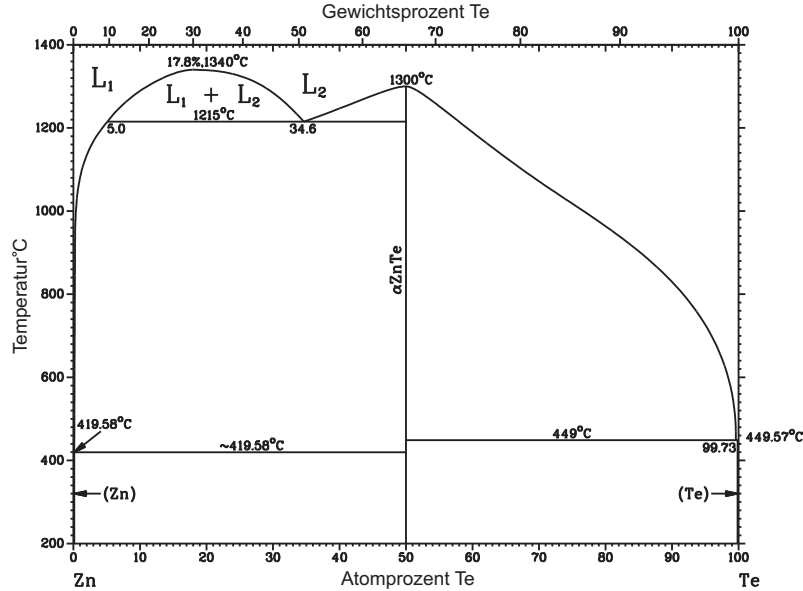


Abbildung 4.8: Phasendiagramm von Zn und Te [116].

In Abb. 4.8 ist das Phasendiagramm von ZnTe dargestellt. Es ist keine weitere Zusammensetzung von Zn und Te als ZnTe bekannt.



### 4.2.3 Verwendung von $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ als Rückkontakt

Die Verwendung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Zwischenschichten ist von großer wissenschaftlicher als auch wirtschaftlicher Bedeutung. So verwendet die Firma ANTEC das Halbleitermaterial als Zwischenschicht bei der Herstellung ihrer CdTe-Solarzellen. ANTEC scheidet das  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf geätzten CdTe-Oberflächen vor der Metallisierung ab. Desweiteren verwendeten Romeo et al. gesputterte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten direkt auf CdTe als einen trockenen und kupferfreien Rückkontakt und haben damit eine Effizienz von 14,6% erreicht [149, 150]. In Kap. 7.2 werden gedampfte und gesputterte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten miteinander verglichen, sowie der Einfluß der Depositionsmethode auf die CdTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzfläche untersucht. Romeo et al. nehmen an, dass die Deposition

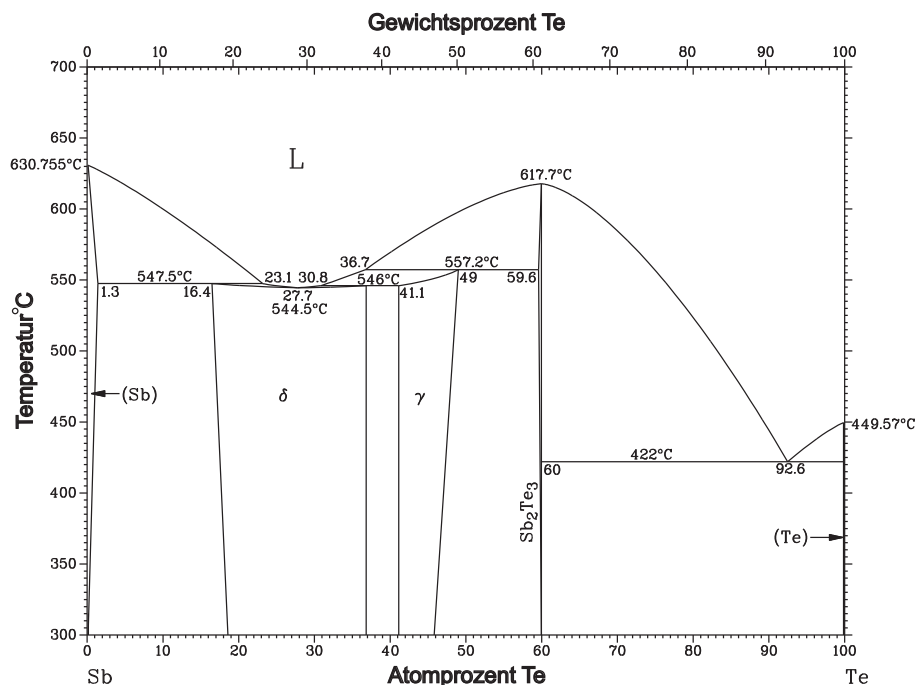


Abbildung 4.9: Phasendiagramm von Sb und Te.

onsart ein wichtiger Faktor ist und dass das Sputtern von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  die Dotierung von CdTe mit Sb durch hoch energetische Ionen begünstigt. Experimentelle Studien sowie thermodynamische Abschätzungen zeigen, dass die CdTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzfläche stabil ist [151–153]. Desweiteren zeigen Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie, dass auch die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ /Mo-Grenzfläche im Gegensatz zur  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ /Ni-Grenzfläche chemisch stabil ist [151, 152]. Thermodynamische Abschätzungen lassen zwar bei beiden Grenzflächen eine Reaktion erwarten, scheinbar ist die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ /Mo-Grenzfläche aber kinetisch stabil.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten können mittels unterschiedlicher Depositionsmethoden hergestellt werden. So wurden Schichten mit Hilfe chemischer Badabscheidung [154], thermischem Verdampfen [93, 155] und Sputtern [78, 150, 151, 155, 156] hergestellt und untersucht. Dabei scheidet sich  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  durch Sputtern und thermischen Verdampfens stöchiometrisch ab, bei der chemischen Badabscheidung kann die Zusammensetzung durch den Sb und Te-Anteil im Bad eingestellt werden [154]. In Abb. 4.9 ist das Phasendiagramm von Sb und Te dargestellt. Abken et al. konnten zeigen [151, 154], dass sich  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bei 80 °C von einer teils amorphen, metastabilen Phase in eine Hochtemperaturphase  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  umwandelt. Diese Phasen besitzen die gleiche Stöchiometrie, weichen aber kristallographisch von einander ab [154, 157].

## **Teil II**

# **Experimentelles**



---

## 5 Präparation und Analyse

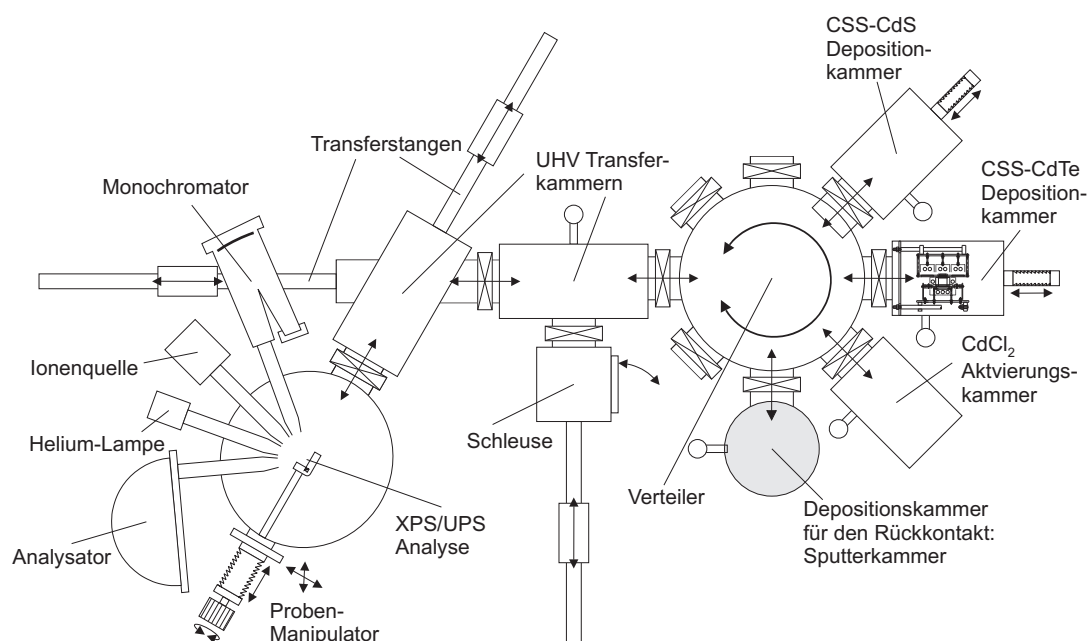
Die wichtigsten Teile dieser Arbeit sind die Untersuchung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften verschiedener für die CdTe-Solarzelle relevanter Metall/Halbleiter und Halbleiter-Hetero-Grenzflächen sowie deren Auswirkungen auf die Funktionsweise des vollständigen Bauelements. Zur Untersuchung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften ist es wichtig die Halbleiter und Metalle in einer definierten und sauberen Umgebung herzustellen und zu charakterisieren. Dewegen wird in diesem Kapitel das **Daisy-Sol** (Darmstadt Integrated System for Solar Research) vorgestellt, das die Kombination von Schichtpräparation und Analyse ermöglicht (Abschnitt 5.1). Ebenso werden die wichtigsten Depositionsverfahren (Abschnitt 5.2) sowie die wichtigsten Analysemethoden (Photoelektronenspektroskopie und Aufnahme von IU-Kennlinien, Abschnitt 5.3) beschrieben. Im letzten Abschnitt wird die Herstellung von vollständigen CdTe-Solarzellen erläutert (Abschnitt 5.4).

### 5.1 Integration von Probenpräparation und Analyse: Das Daisy-Sol

Zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Grenzflächeneigenschaften ist eine genau definierte Umgebung notwendig. Dies bietet das Ultra-Hochvakuum mit einem Basisdruck von etwa  $p \approx 1 \cdot 10^{-9}$  mbar, welches die Verunreinigung und Oxidation der Materialien, besonders von Halbleitern verhindert.

Die Kombination von Präparation und Analyse der Halbleiter und Metalle, ohne die zu untersuchenden Schichten der Luft aussetzen zu müssen, bietet das Daisy-Sol. Dieses sogenannte *in-situ* Verfahren kann durch die Kopplung unterschiedlicher Hochvakuum-Kammern und einem Transfer-System realisiert werden.

Desweiteren ist im Daisy-Sol die Herstellung kompletter CdTe-Solarzellen möglich [35]. Das Daisy-Sol mit den angeschlossenen Depositionskammern ist in Abb. 5.1 dargestellt. Der Basisdruck beträgt in diesem System etwa  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar, was eine kontaminationsfreie Deposition ermöglicht. Um eine Verteilerkammer herum angeordnet



**Abbildung 5.1:**  
Schematische Darstellung des Daisy-Sols. Die Präparationskammern (rechts) sind über ein Transfersystem mit der Analyseeinheit (links) verbunden. Der Basisdruck in allen Präparationskammern beträgt  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar und in der Analyseeinheit  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar.

befinden sich verschiedene Depositionskammern:

**CSS-Depositionskammern:** In den CSS-Kammern (closed-space-sublimation) findet die Deposition von CdS und CdTe auf Glas/TCO-Substraten statt. Bei diesem Verfahren befindet sich der Tiegel sehr nahe am Substrat, dadurch sind sehr hohe Abscheideraten möglich.

**Aktivierungskammer:** In der Aktivierungskammer werden die hergestellten CdTe-Solarzellen mit  $\text{CdCl}_2$  aktiviert. Die Aktivierung erfolgt zur Zeit durch das Verdampfen von  $\text{CdCl}_2$  auf die CdTe-Oberfläche gefolgt von einem Heizschritt.

**Depositionskammer für den Rückkontakt: Sputterkammer:** In der Sputterkammer können sowohl Metalle als auch Halbleiter gesputtert und verdampft werden. Durch ein Zwischenventil und einen Bypass mit geringem Querschnitt, kann der Druck bis auf etwa  $p \approx 5 \cdot 10^{-2}$  mbar erhöht werden. Ebenso findet hier die Abscheidung und Dotierung von ZnTe mit  $\text{N}_2$  statt.

Durch eine Transferkammer, an die auch die Schleuse befestigt ist, gelangt man in die Analyseeinheit eines **ESCALAB 250 surface analysis system** der Firma VG. Die Funktionsweise wird in Abschnitt 5.3.1 genauer erklärt. Als Anregungsquelle für den röntgeninduzierten Photoemissionsprozess (XPS: X-ray Photoelectron Spectros-

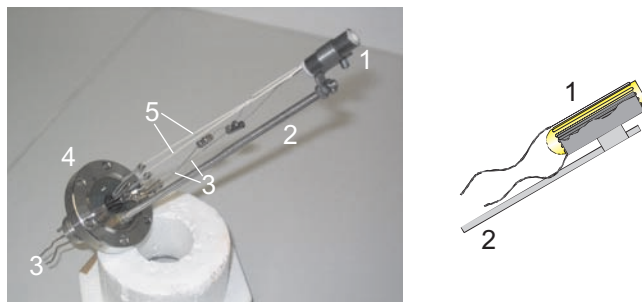
copy) stehen eine monochromatisierte Al-Anode sowie eine Mg- und Zr-Anode zur Verfügung. Für die Ultraviolett-Photoelektron-Spektroskopie (UPS) ist eine Gasentladungslampe (Helium) angeschlossen. Die Detektion der Elektronen erfolgt mit Hilfe eines konzentrischen Halbkugel-Analysators (CHA). Der Winkel zwischen Röntgenröhre und Probe beträgt etwa  $50^\circ$ . Die Auflösung des ESCALAB beträgt etwa 0,3 eV. Desweiteren ist eine Ionenquelle (Argon-Ionen) zum Reinigen kontaminierter Proben mittels Ionenätzen (Sputtern) angebaut. Ebenso ist zur Neutralisation schlecht leitender Proben ein Neutralisator (Flood-Gun) angebracht. Er kann die Probe mit Elektronen sowie nieder-energetischen Ar-Ionen beschießen.

Des weiteren wurden in-situ-Experimente am Synchrotron in Berlin Bessy II durchgeführt. Hier kann mittels eines Monochromators die Energie der Synchrotronstrahlung eingestellt werden. Die Messungen wurden am Strahlrohr *TGM7* mit angeschlossener Präparations- und Analyse-Einheit **SoLiAs** [158] durchgeführt.

## 5.2 Schichtpräparation im Vakuum

### 5.2.1 Thermisches Verdampfen

Thermisches Verdampfen ist eines der einfachsten Depositionstechniken in der Beschichtungstechnik. Wie die meisten anderen PVD-Verfahren ist auch das thermische Verdampfen ein Hochvakuumprozess. Dadurch werden Zusammenstöße mit anderen Gasteilchen minimiert (die mittlere freie Weglänge ist größer als der Abstand Quelle-Substrat). Ebenso wird eine Oxidation oder Reaktion des Materials verhindert. Zusätzlich muss der Prozessdruck unter dem Dampfdruck des Materials liegen, um eine Verdampfung zu ermöglichen. Hier zeigt sich ein Problem des thermischen Verdampfens: Werden Verbindungen aus Komponenten mit stark unterschiedlichen Dampfdrücken verdampft, kann es zu einer stark unterschiedlichen Depositionsrate der beiden Komponenten und damit zu Unterschieden der Stöchiometrie kommen (z. B.  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ). Beim Verdampfen wird das zu verdampfende Material durch einen Widerstandsheizler erhitzt. Dabei verdampft das Material und die Atome bzw. Moleküle wandern durch die Vakuumkammer zum kühleren Substrat. Der Materialdampf schlägt sich dort nieder (Kondensation) und bildet eine dünne Schicht. Die Temperaturregelung ist dabei ein wichtiger Faktor, denn schon kleinere Temperaturänderungen können große Unterschiede bei der Verdampfungsrate ergeben. Ebenso kann der Füllstand der Quelle Einfluss auf die Depositionsrate haben. In Abb. 5.2 ist ein Foto (links) sowie eine schematische Darstellung (rechts) einer selbstgefertigten Effusionzelle dar-



**Abbildung 5.2:**

Foto einer selbstgebauten Effusionsquelle (links) sowie eine schematische Darstellung des Tiegels (rechts). Die Quelle besteht aus einem Keramik-Tiegel (1), der mit einem Heizdraht (3) umwickelt ist. Mittels einer Gewindestange (2) ist der Tiegel auf einem Flansch (4) befestigt. Mit Hilfe einer Stromdurchführung kann die Quelle geheizt und die Temperatur mit einem Thermoelement (5) gemessen werden.

gestellt. Ebenso wurden kommerziell gefertigte Quellen verwendet. Diese Quellen sind zusätzlich wassergekühlt, um die Kammer vor zu hohen Verdampfungstemperaturen zu schützen und ein Ansteigen des Kammerdrucks zu verhindern. Die Quellen bestehen aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel der mit einem Heizdraht (Tantal) umwickelt ist (1). Zur thermischen Isolation wird der gesamte Aufbau mit einem Tantalblech umwickelt. Der Tiegel ist mit Hilfe einer Gewindestange (2) auf einem Flansch (4) befestigt. Eine Stromdurchführung (3) ermöglicht das Anlegen eines Heizstroms sowie den Anschluss eines Thermoelements (5). Die Temperatur wird an der Außenseite des Tiegels gemessen.

Die Verbindungen  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnTe}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  können im Gegensatz zu  $\text{Cu}_2\text{Te}$  problemlos stöchiometrisch abgeschieden werden.  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung wurde durch co-Verdampfen der beiden Materialien (Cu und Te) hergestellt. Problematisch hierbei war die stark unterschiedliche Verdampfungstemperatur der beiden Materialien (Differenz:  $800^\circ\text{C}$ ). Sie verhinderte eine stöchiometrische Abscheidung von  $\text{CuTe}$  und  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (siehe auch Kap. 6).

### 5.2.2 Dotierung von ZnTe mittels Stickstoffplasma

Die Grundlagen des Dotiermechanismus von Stickstoff in ZnTe wurde in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Der Aufbau dazu wird im Folgendem gezeigt. Die Dotierung von ZnTe mit Stickstoff geschieht mit Hilfe einer Plasmaquelle während der Deposition des ZnTe. Dazu wird eine kommerzielle ECR-Plasmaquelle (**E**lectron **C**yclotron **R**esonance) der Firma Tectra verwendet. ECR Ionenquellen sind Heißplasma-Ionenquellen, bei denen durch Einstrahlung von Mikrowellen Elektronen in resonan-



te Schwingungen versetzt werden, die ein magnetisch eingeschlossenes Plasma heizen. Wichtigster Prozess zur Ionisation ist dabei die direkte Elektronenstoßionisation. Bei der verwendeten Quelle werden die durch ein Magnetron erzeugten Mikrowellen (2,45 GHz) mittels eines metallischen (Cu) Wellenleiters in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel geleitet. In diesen Tiegel wird durch ein Feindosierventil das Prozessgas eingelassen. Die Leistung von maximal 250 W der Plasmaquelle wird über den Strom geregelt.

### 5.2.3 Magnetron-Sputtern

Beim Sputtern wird in der Nähe des zu zerstäubenden Materials eine Glimmentladung gezündet. Geladene Partikel aus dem Gas können auf das Material beschleunigt werden und führen zu einer Zerstäubung des Materials. Das abgetragene Material kann auf einer anderen Oberfläche abgeschieden werden. Vorteile des Sputterns gegenüber dem thermischen Verdampfen sind:

- Hohe Depositionsraten,
- gute Haftung der Schichten auf dem Substrat,
- hohe Homogenität der Schichten, deswegen ist die Abscheidung bei niedrigen Substrattemperaturen möglich.
- Auch Materialien, die sich schlecht verdampfen lassen (Verbindungen, Gemische, Legierungen mit stark unterschiedlichen Dampfdrücken sowie Materialien mit hoher Sublimationstemperatur) können deponiert werden.

Beim Sputtern dient das zu zerstäubende Material als Kathode, eine umfassende Abschirmung ist geerdet und dient als Anode. Beim Magnetron-Sputtern sind unter der Kathode zusätzlich Permanentmagneten angebracht, die die Elektronen im Plasma auf eine Spiralbahn zwingen. Der Vorteil ist eine Erhöhung der Ionisation der Gasatome und damit eine Erhöhung der Depositionsrate. Nachteilig ist allerdings der ungleichmäßige Materialabtrag, der einen hohen Materialverbrauch zur Folge hat. Zur Deposition von Metallen und Halbleitern wurde als Prozessgas das Edelgas Argon verwendet. Da ausschließlich gut leitfähige Materialien verwendet wurden, wurde zur Anregung Gleichstrom verwendet (DC-Sputtern).

## 5.3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise der wichtigsten Analysemethoden vorgestellt. Zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von Grenz-

und Oberflächen ist die Photoelektronenspektroskopie (PES) eine geeignete Methode und wurde in dieser Arbeit häufig eingesetzt. Deswegen wird im folgenden Abschnitt auf diese Methode detailliert eingegangen. Ebenso wird die Vorgehensweise zur Bestimmung der Bandanpassung mittels PES genau erläutert.

Weiterhin ist die Aufnahme von IU-Kennlinien eine wichtige Methode zur Charakterisierung einer Solarzelle um Rückschlüsse auf den Rückkontakt zu ziehen. Der Aufbau und die Vorgehensweise dazu werden in diesem Abschnitt ebenso dargestellt.

Des weiteren wurde die Struktur und das Wachstum von Schichten mittels Röntgenbeugung (XRD: X-Ray-Diffraction), hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Auf diese Methoden wird allerdings hier nicht eingegangen, sondern auf die Fachliteratur verwiesen [159–163].

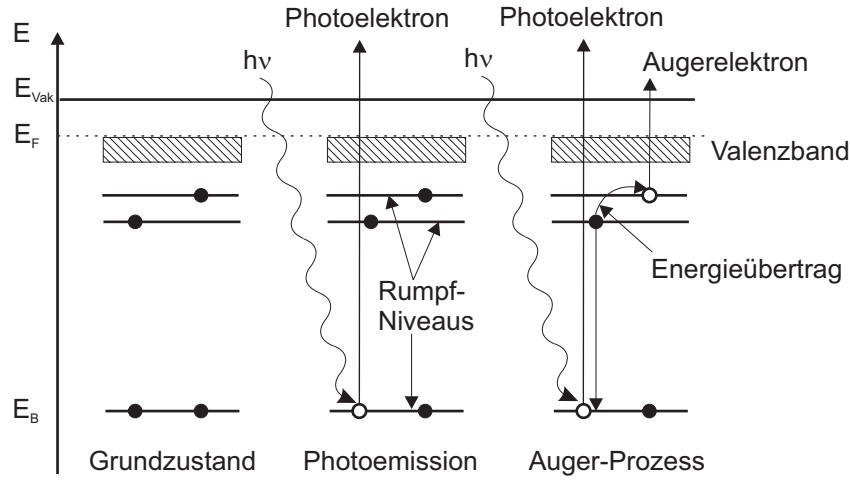
### 5.3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Dieser beschreibt die Ablösung von Elektronen aus einem Festkörper beim Bestrahlen mit Photonen (siehe Abb. 5.3). Dieser Prozess wird im Allgemeinen in drei Teilschritten beschrieben:

- Absorption eines Röntgenquants und Anregung eines Photoelektrons
- Transport des Photoelektrons an die Oberfläche
- Überwindung der Austrittsarbeit und Übergang des Elektrons ins Vakuum

Bei der PES wird die kinetische Energie der emittierten Elektronen gemessen. Je nach Anregungsquelle wird zwischen XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, Anregungsenergie Röntgen  $>100$  eV) und UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Anregungsenergie UV 10-100 eV) unterschieden. Dabei werden bei der XPS hauptsächlich Rumpfelektronen und bei der UPS Valenzelektronen detektiert. Neben den Photoelektronen können ebenso Auger-Prozesse auftreten (siehe Abb. 5.3): Wird ein Elektron aus einem Atomverband herausgelöst, so hinterlässt es ein Loch, welches durch ein energetisch höher liegendes Elektron besetzt werden kann. Die dabei frei werdende Energie kann auf ein weiteres Elektron übertragen werden, welches als Auger-Elektron bezeichnet wird.

In Abb. 5.4 ist eine energetische Betrachtung des Photoelektronenprozesses dargestellt. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen kann aus der Abbildung wie



**Abbildung 5.3:**  
Schematische Darstellung der Photoelektronen-Emission durch Anregung mit Röntgenstrahlung. Dargestellt sind der Prozess zur Entstehung eines Photo- sowie eines Augerelektrons.

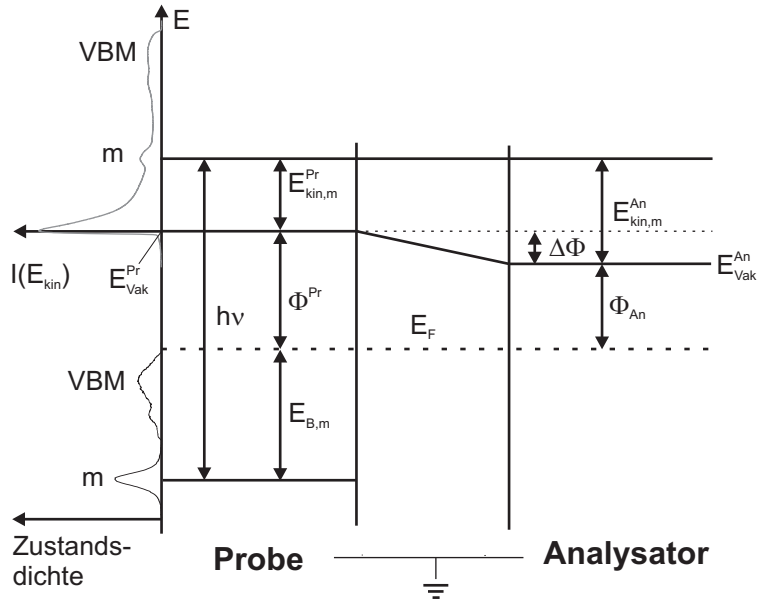
folgt beschrieben werden:

$$E_{kin,m}^{Pr} = h\nu - E_{B,m} - \Phi^{Pr} \quad (5.1)$$

Dabei ist  $E_{kin,m}^{Pr}$  die kinetische Energie des den Festkörper verlassenden Elektrons,  $E_{B,m}$  die Bindungsenergie eines Rumpfniveaus  $m$  bezogen auf die Fermienergie und  $\Phi^{Pr}$  die Austrittsarbeit der Probe. Die Probe und der Analysator sind im elektrischen Kontakt. Dabei gleichen sich die Fermienergien an. Meist ist die Austrittsarbeit der Probe unterschiedlich zu der des Analysators und es stellt sich das Kontaktpotential  $\Delta\Phi$  ein. Beim Übergang der Elektronen aus der Probe in den Analysator müssen die Elektronen dieses Kontaktpotential überwinden und damit ändert sich ihre kinetische Energie. Da die Austrittsarbeit der Probe eine unbekannte Größe ist, wird sie durch die Austrittsarbeit des Analysators  $\Phi^{An}$  ausgedrückt. Diese ist weitgehend konstant und kann aus der Messung des Fermienergie einer metallischen Probe, dessen Bindungsenergie gleich Null gesetzt wird, bestimmt werden:

$$E_{kin,m}^{An} = h\nu - E_{B,m} - \Phi^{Pr} - (\Phi^{An} - \Phi^{Pr}) = h\nu - E_{B,m} - \Phi^{An} \quad (5.2)$$

Ist  $\Phi^{An}$  bekannt können alle kinetischen Energien in eine Bindungsenergie bezogen auf das Fermienergie umgerechnet werden. Das Fermienergie wird der Bindungsenergie  $E_B=0\text{ eV}$  zugeordnet und kann mittels einer metallischen Oberfläche bestimmt werden.



**Abbildung 5.4:**

Schematisches Energiediagramm der PES zur Anregung (links) und Detektion (rechts) der Elektronen. Zusätzlich ist die Zustandsdichte im Festkörper und das entstehende Spektrum dargestellt. Dieses entsteht durch die Überlagerung eines Abbilds der Zustandsdichte und gestreuter Elektronen (Sekundärelektronen).

Die Austrittsarbeit der Probe kann mittels der Sekundärelektronenkante  $E_{SK}$  eines Spektrums bestimmt werden:

$$\Phi^{Pr} = h\nu - E_{SK} \quad (5.3)$$

Die Sekundärelektronenkante ist die Energie, bei der gerade noch Elektronen aus dem Festkörper herausgeschlagen werden können d.h.  $E_{kin,m}^{Pr} = 0$ . Bei niedrigeren kinetischen Energien reicht die Energie nicht mehr aus, um die Austrittsarbeit zu überwinden.

Aufgrund inelastischer Streuprozesse erleidet ein Teil der Elektronen beim Transport durch den Festkörper Energieverluste. Durch die Anregung von Phononen, Plasmonen sowie Inter- und Intraübergängen bei Valenzelektronen entsteht eine Satellitenstruktur, welche das Spektrum überlagert. Durch Mehrfachstreuung kommt es zur Überlagerung eines strukturlosen Untergrunds. Dadurch ist die Informationstiefe der PES begrenzt. Sie hängt von der kinetischen Energie der Elektronen ab. Die sogenannte mittlere freie Weglänge  $\lambda$  bezeichnet den Wert, bei der die Intensität auf  $1/e$  von ihrem ursprünglichen Wert abgesunken ist und beträgt etwa 0,5-3 nm (1-15 Atomlagen). Die PES ist damit eine sehr oberflächenempfindliche Methode. Seah und Dench stellten für die Beschreibung der mittleren freien Weglänge folgende empirische

**Tabelle 5.1: Empirische Faktoren zur Bestimmung der mittleren freien Weglänge**

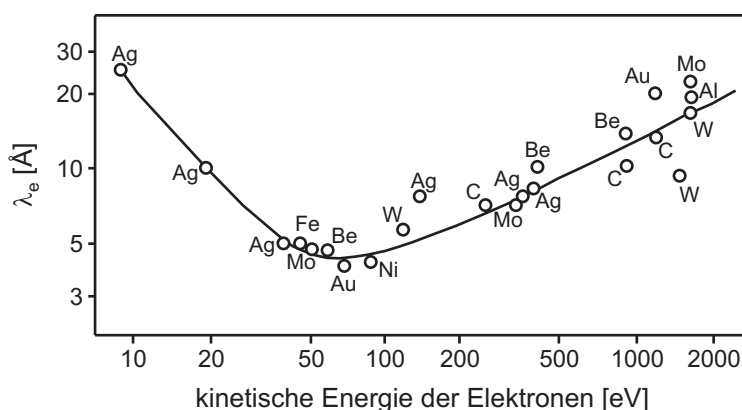
	Elemente	anorganische Verbindung
$A_i$	538	2170
$B_j$	0,41	0,72

Gleichung [164] auf:

$$\lambda_i = \frac{A_i}{E_{\text{kin}}^2} + B_j \cdot \sqrt{a \cdot E_{\text{kin}}} \quad (5.4)$$

Dabei sind  $A_i$  und  $B_j$  empirische Konstanten und  $a$  die Dicke einer Atomlage in nm. Für Elemente und anorganische Verbindungen sind die Werte in Tab. 5.1 angegeben.

Weiterhin kann zur Bestimmung der mittleren freien Weglänge für eine spezielle Verbindung das Programm IMFP (Inelastic Mean Free Path) verwendet werden. Nach Eingabe der Elemente, der Stöchiometrie, der Valenzelektronen pro Molekül, der Bandlücke der Verbindung und der Dichte kann die mittlere freie Weglänge für jede Verbindung und jede kinetische Energie bestimmt werden. Die verwendete und nach ihren Autoren benannte Gleichung TPP-2M (Tanuma, Powell, Penn) ist in der Literatur [165, 166] zu finden.



**Abbildung 5.5:**  
Auftragung der mittleren freien Weglänge über der kinetischen Energie der Elektronen („Badewannen- oder Universalkurve“).

Die Gleichungen führen zu der häufig als „Universalkurve“ oder „Badewannenkurve“ bezeichneten Auftragung der mittleren freien Weglänge über der kinetischen Energie der Elektronen (Abb. 5.5). Dabei ist zu beachten, dass die Informationen der detektierten Elektronen unterschiedlicher Schalen aus unterschiedlich tiefen Schichten kommen können. Dem entgegenwirken kann man durch die Wahl einer geeigneten Anregungsenergie (z.B. mittels Synchrotronstrahlung), so dass die kinetische Energie

der austretenden Elektronen der unterschiedlichen Emissionslinien gleich ist.

Mittels PES können die chemischen und elektronischen Eigenschaften einer Materialoberfläche untersucht werden. Wichtig für die genaue Untersuchung dieser Eigenschaften ist die Auswertung des PES-Signals. Denn durch unterschiedliche chemische Umgebungen und damit veränderter Elektronendichte eines Elements kann sich die Lage und Form einer Emissionslinie unterscheiden. Diese sogenannte chemische Verschiebung kann durch die Elektronegativitäten der beteiligten Elemente abgeschätzt werden. Ein elektronegativeres Atom (z.B. Sauerstoff) erwirkt eine höhere Elektronendichte als am gebundenen Atom. Am elektropositiveren Atom sind durch die abgeschwächte Coulomb-Abstoßung die Rumpfelektronen stärker gebunden, d.h. die Emissionslinie verschiebt sich zu höheren Bindungsenergien. Die Bindungsenergien der reinen Elemente sowie Tendenzen der Verschiebung mit unterschiedlichen Bindungspartnern sind in [167] tabelliert.

Durch verschiedene Faktoren (Linienbreite der Strahlungsquelle, Energieauflösung der Messapparatur, Lebensdauer des Photolochs u.s.w.) ist das Messsignal der PES keine scharfe Linie, sondern weist eine gewisse Linienbreite  $\Delta E(\text{FWHM})$  (Full Width at Half Maximum) auf. Dieses Messsignal kann durch eine mathematische Funktion angepasst werden. Meist geschieht dies nach der „least squares fit“-Methode, bei der die Summe der Fehlerquadrate zwischen Messkurve und simulierter Kurve minimiert wird. Die Linienform eines PES-Signals lässt sich als Faltung von Gaussfunktion  $G(x)$  und Lorenzfunktion  $L(x)$  verstehen (Voigt-Funktion  $V(x)$ ). Ein genereller Ausdruck für die Voigt-Funktion ist [168, 169]:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x - u) \cdot G(u) du \quad (5.5)$$

Es ist nicht möglich, das Integral  $V(x)$  analytisch zu lösen, es kann nur als Funktion der imaginären Fehlerfunktion ausgedrückt werden. Numerisch ist es jedoch einfacher - und dieser Weg wird vom verwendeten Fit-Programm gegangen - die Voigt-Funktion durch eine *pseudo*-Voigt-Funktion  $pV(x)$  anzunähern:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (5.6)$$

Während das Profil der Voigt-Funktion durch die Halbwertsbreite der Gauss- und Lorenz-Funktion ( $H_G$ ,  $H_L$ ) beschrieben wird, ist die pseudo-Voigt-Funktion charakterisiert durch den Mischungsparameter  $\eta$  zwischen Gauss und Lorenz-Funktion und einer gemeinsamen Halbwertsbreite  $H$ .

$$V(x) \rightarrow V(x, H_G, H_L) \quad \text{und} \quad pV(x) \rightarrow pV(x, \eta, H) \quad (5.7)$$

Dabei bezieht sich der Gauss Anteil auf das apparative Auflösungsvermögen und der Lorenz Anteil auf die natürliche Linienbreite. Um die Spektren anpassen zu können, ist es zunächst erforderlich, den durch die Sekundärelektronen erzeugten Untergrund abzuziehen. Dazu wird meist eine Polynomfunktion, aber auch eine Stufen- oder Energie-Verlust-Funktion verwendet. Die Wahl hängt dabei von der Form des Untergrunds ab.

Zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung der Probe werden die Flächen unter den Emissionslinien verwendet. Davor erfolgt stets der Abzug des Untergrunds. Der Anteil eines Elements A in der Matrix der untersuchten Probe ist dabei proportional zur Peakintensität  $I_A$ . Neben der Konzentration eines Elements sind weitere Faktoren für die Intensität einer Emissionslinie verantwortlich. Als Korrekturfaktor werden tabellierte „Sensitivitätsfaktoren“  $S_x$  verwendet [167]. Diese fassen den Einfluss der Empfindlichkeit des Detektors, des Anregungsquerschnitt eines Übergangs, der kinetische Energie und mittleren freien Weglänge der Elektronen, der Transmission des Analysators (diese berücksichtigt, dass Elektronen verschiedener Energien nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden) sowie der Winkelabhängigkeit der Photoemission zusammen. Damit ergibt sich folgende Gleichung zur quantitativen Analyse einer Probe aus den Elementen A und B:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{S_A} \cdot \frac{S_B}{I_B} \quad (5.8)$$

Der Fehler ist für verschiedenen Probe sehr unterschiedlich und liegt etwa bei 1-20 %. Vor allem bei Proben aus Elementen mit stark unterschiedlicher Elektronegativität (ZnTe, CdS) ist der Fehler sehr groß. Andere Verbindungen zeigen nur einen sehr kleinen Fehler (CdTe,  $Sb_2Te_3$ ).

Zur Bestimmung der Dicke einer Schicht auf einem Substrat wird folgende Beziehung verwendet:

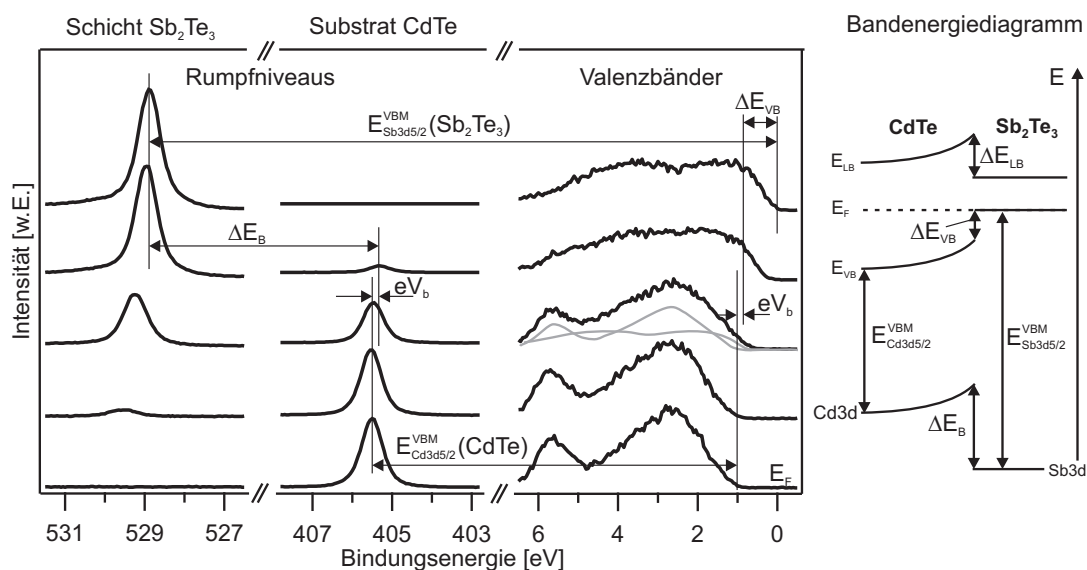
$$\frac{I_d^{Sub}}{I_0^{Sub}} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_e \cos \theta}\right) \quad (5.9)$$

Dabei ist  $I_d^{Sub}$  die Intensität einer Emissionslinie des Substrats, welches durch die Schicht der Dicke  $d$  muss,  $I_0^{Sub}$  die Intensität einer Emissionslinie des reinen Substrats,  $\theta$  der Winkel zwischen Probennormalen und Analysator und  $\lambda_e$  die mittlere freie Weglänge. Die mittlere freie Weglänge wird mittels Gl. 5.4 oder dem Programm IMFP

bestimmt.

### 5.3.2 Bestimmung der Bandanpassung mittels Photoelektronenspektroskopie

Mittels der PES kann die Bandanpassung einer Hetero-Grenzfläche sowie einer Halbleiter-Metall-Grenzfläche bestimmt werden [170–173]. In Abb. 5.6 ist die Bestimmung



**Abbildung 5.6:**  
Bestimmung der Bandanpassung am Beispiel der CdTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Grenzfläche mittels PES.

der Bandanpassung anhand der CdTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Hetero-Grenzfläche dargestellt. Aus der Cd3d<sub>5/2</sub>- und Te3d<sub>5/2</sub>-Emission des CdTe-Substrats wird die Bindungsenergie E<sub>B</sub> bis zum Fermi-niveau bestimmt. Mittels der Lage des Valenzbandmaximums kann die Bindungsenergie der Emissionslinie bis zum Valenzbandmaximum E<sub>B</sub><sup>VB</sup> ermittelt werden. Der Abstand des Rumpfniveaus zum Valenzbandmaximum ist in der Regel konstant und unabhängig von der Dotierung. Schrittweise wird die Schicht auf dem Substrat abgeschieden. Die Schichtdicken sind dabei minimal und betragen nur einen Bruchteil der mittleren freien Weglänge. Nach jedem Depositionsschritt werden PE-Spektren der Rumpfniveaus sowie des Valenzbandbereichs aufgenommen bis keine Emission des Substrats mehr erkennbar ist. Mittels der reinen Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schicht wird der Bindungsenergieabstand der Sb3d<sub>5/2</sub>-Emissionslinie bis zum Valenzbandmaximum bestimmt E<sub>Sb3d<sub>5/2</sub></sub><sup>VB</sup> (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>). Mittels der Bindungsenergiedifferenz ΔE<sub>B</sub> der Rumpfniveaus des Substrats und der Schicht und der Bindungsenergien der Emissionslinien bis zum Valenzbandmaximum kann mit Hilfe Gl. 5.10 der Wert der Valenzbanddiskontinuität



$\Delta E_{VB}$  bestimmt werden.

$$\Delta E_{VB} = |E_{Cd3d_{5/2}}^{VBM}(CdTe) - E_{Sb3d_{5/2}}^{VBM}(Sb_2Te_3)| - |\Delta E_B| \quad (5.10)$$

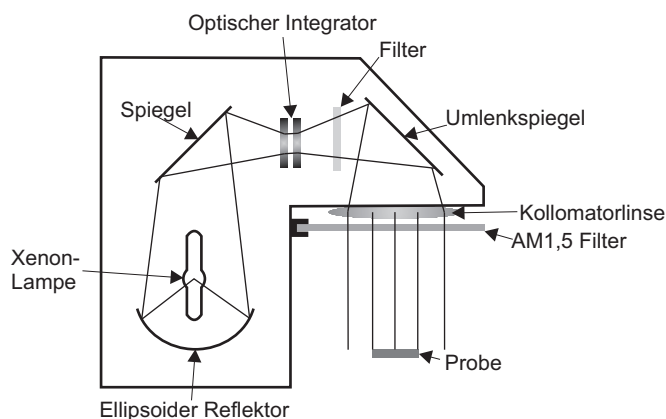
In der Praxis wird dazu der Verlauf des Valenzbandmaximums des Substrats ( $E_B - E_B^{VBM}(\text{Sub})$ ) und der Schicht ( $E_B - E_B^{VBM}(\text{Schicht})$ ) ermittelt. In dem Bereich, in dem diese Werte parallel verlaufen, gibt die Differenz den Valenzbandoffset an. Aus der Verschiebung der Emissionslinien des Substrats kann zusätzlich die Bandverbiegung im Substrat ermittelt werden. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass aufgrund der geringen Dicke keine Bandverbiegung in der deponierten Schicht auftritt. Nur bei sehr hoch dotierten Schichten ist auch in der aufgetragenen Schicht eine Bandverbiegung zu erwarten. Da mit der PES nur besetzte Zustände gemessen werden, kann nur der Valenzbandoffset  $\Delta E_{VB}$  ermittelt werden. Der Leitungsbandoffset  $\Delta E_{LB}$  ergibt sich aus den Bandlücken der beiden Materialien. In Abb. 5.6 ist ebenso zu erkennen, dass sich die Struktur des Valenzbands für mittlere Schichtdicken aus einer Überlagerung der Valenzbänder des Substrats und der Schicht ergibt.

### 5.3.3 IU-Kennlinien

Der Messplatz zur Aufnahme von IU-Kennlinien besteht aus einem Solarsimulator der Firma Oriel mit Bogenlampennetzgerät und separater Zündeinheit, sowie einem Strom-Spannungs-Messgerät der Firma Keithley. Über zwei Messspitzen wird die Solarzelle am Front- und Rückkontakt kontaktiert (siehe Abschnitt 5.4). Der Solarsimulator nähert das Spektrum der Sonne bei einer gegebenen Air-Mass-Zahl von 1,5 an. Als Air-Mass, kurz AM, auch Luftmasse genannt, bezeichnet man die Abschwächung der Strahlung durch die Atmosphäre (AM=0: Strahlung im Weltraum, AM=1: Solarstrahlung auf der Erde und Sonne im Zenit, AM=1,5: Solarstrahlung auf der Erde um den 50. Breitengrad). Dies geschieht mittels einer Xenonlampe und eines AM1,5 Graufilters. Der Sonnensimulator besteht aus einer Xenonlampe, Reflektor, optischem Integrator, zwei Spiegeln und einer Kollimatorlinse (siehe Abb. 5.7). Die Xenonlampe ist mit ca. 2-8 bar Xenongas gefüllt. Die emittierte Strahlung wird mit einem ellipsoiden Reflektor gesammelt und fällt von dort auf einen Spiegel im 45° Winkel. Von diesem wird das Licht auf den Integrator gelenkt, der die Strahlungsintensität homogenisiert. Mittels eines Umlenkspiegels wird das Licht weiter durch die Kollimatorlinse und den AM1,5 Graufilter gelenkt. Dieses Licht trifft schließlich auf die Solarzelle.

Die Solarzellen wurden unter Standardtestbedingungen (AM1,5, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 25°C) gemessen. Durch eine Vergleichsmessung eines zertifizierten Geräts wurde fest-

**Abbildung 5.7:**  
Schematische Darstellung des  
Sonnensimulators.



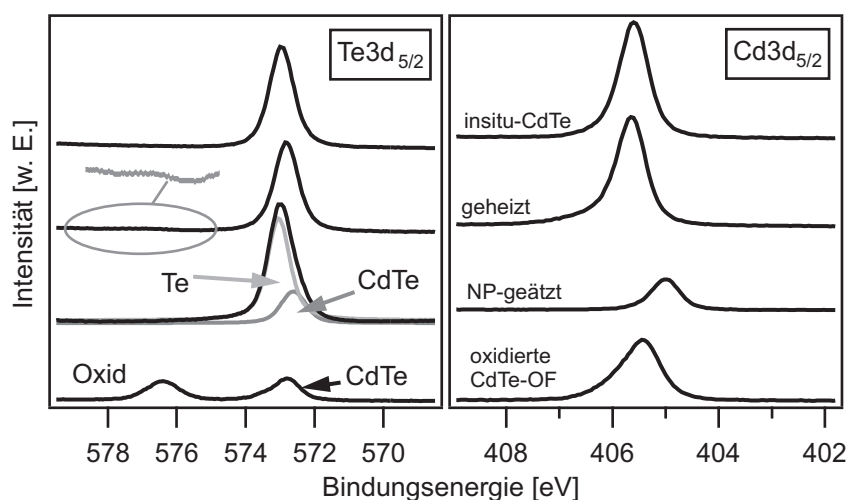
gestellt, dass der Sonnensimulator nicht vollständig einer Beleuchtung von AM1,5 entspricht. Durch die Festlegung der mit einem Pyranometer<sup>1</sup> gemessenen Intensität von  $84 \text{ mW/cm}^2$  liefert eine CdTe-Solarzelle einen Photostrom, der einer Beleuchtung mit  $100 \text{ mW/cm}^2$  eines tatsächlichen Sonnenspektrum entspricht.

Die IU-Kennlinie der Solarzellen wurden mit dem Computerprogramm Solar Watch aufgenommen. Die Standardgröße der Solarzellen beträgt ca.  $0,16 \text{ mm}^2$  (siehe Abschnitt 5.4). Nach Eingabe der Zellenfläche bestimmt das Programm aus der IU-Kennlinie die Leerlaufspannung  $U_{OC}$ , den Kurzschlussstrom  $I_{SC}$ , den Strom bzw. die Spannung am maximalen Arbeitspunkt, den Füllfaktor FF, den Wirkungsgrad  $\eta$  sowie den Serien- und Parallelwiderstand. Zur Bestimmung der Widerstände benutzt das Programm ein einfaches Ersatzschaltbild. Stimmt dieses nicht mit der Realität überein, so sind die ermittelten Widerstände ebenso fehlerhaft.

## 5.4 Fertigung von CdTe-Solarzellen

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Rückkontakte auf die Kennlinien einer Solarzelle werden vollständige CdTe-Solarzellen gefertigt. Dazu werden von der Firma Antec hergestellte CdTe-Solarzellen ohne metallischen Rückkontakt verwendet. Die Fertigung von eigenen CdTe-Solarzellen war erst im Laufe dieser Doktorarbeit möglich. Da der Wirkungsgrad sehr empfindlich von den unterschiedlichen Prozessschritten abhängt, bieten diese Antec-Zellen den Vorteil von reproduzierbaren

<sup>1</sup>Ein Pyranometer ist ein Sensor zum Messen der Strahlungsflussdichte der Sonne  $\text{W/cm}^2$  mit einem Sichtfeld von 180 Grad. Der Name Pyranometer stammt aus dem Griechischen, „pyr“ bedeutet Feuer und „ano“ bedeutet Himmel. Es besteht unter anderem aus einer schwarz beschichteten Thermosäule, welche die Sonnenstrahlung absorbiert und sie in Wärme umsetzt. Die Wärme fließt durch den Sensor in das Gehäuse des Pyranometers. Die Thermosäule gibt ein Spannungssignal proportional zur Strahlung ab.

**Abbildung 5.8:**

**Te3d<sub>5/2</sub>- und Cd3d<sub>5/2</sub>-Emission einer oxidierten, einer geätzten, einer geätzten und im Vakuum geheizten sowie einer in-situ präparierten CdTe-Oberfläche.**

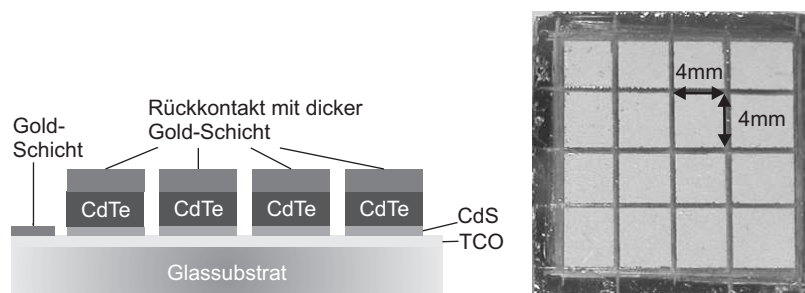
Solarzelleneigenschaften. Die Zellen wurden nach der Aktivierung aus dem Prozess entnommen. Aus einem Modul der Größe 60x120 cm<sup>2</sup> wurden 2x2 cm<sup>2</sup> große Proben herausgeschnitten. Es wurden Zellen aus zwei verschiedenen Modulen verwendet. Der Aufbau dieser Zellen ist in Kap. 4.1 beschrieben. Teilweise werden die Zellen in einem Prozessofen an Luft weiter aktiviert und mit destilliertem Wasser gereinigt. Da die CdTe-Solarzellen vorzeitig aus dem Prozess genommen wurden, ist die CdTe-Oberfläche oxidiert und muß gereinigt werden. Die Präparation ist im Folgendem beschrieben. Dazu wird die CdTe-Oberfläche in einer NP-Ätze geätzt, mit destilliertem Wasser abgespült, mit N<sub>2</sub>-Gas getrocknet und sofort ins Vakuum geschleust, um eine wiederholte Oxidation der Oberfläche zu verhindern. Die durch die nasschemische Behandlung erzeugte tellurreiche Oberfläche wird durch Heizen im Vakuum entfernt. Dies wird durch PES-Messung überprüft. Ziel ist es, eine saubere CdTe-Oberfläche zu erhalten, die einer frisch im Vakuum präparierten CdTe-Oberfläche entspricht.

In Abb. 5.8 sind die Te3d<sub>5/2</sub>- und Cd3d<sub>5/2</sub>-Emissionen einer oxidierten, einer geätzten, einer geätzt und geheizten sowie einer im Vakuum präparierten Oberfläche dargestellt. Deutlich ist in der Te3d<sub>5/2</sub>-Emission die oxidische Komponente bei der unbehandelten Probe bei einer höheren Bindungsenergie von  $E_B \approx 576,5$  eV zu erkennen. In der Cd3d<sub>5/2</sub>-Emission ist eine Schulter bei höheren Bindungsenergien sichtbar, welche verschiedenen Cadmium-Oxiden (CdO<sub>2-x</sub>) zuzuordnen ist. Die geätzte Probe weist eine deutliche Verbreiterung der Te3d<sub>5/2</sub>-Emission auf, die auf eine zusätzliche Komponente schließen lässt. Diese ist elementarem Tellur zuzuordnen [93]. Ebenso ist

in den PE-Spektren ein deutlicher Unterschied in der Stöchiometrie zu erkennen. Nach dem Heizen (30 min, 360 °C) ist das elementare Tellur nicht mehr nachweisbar, allerdings ist wiederum ein geringer Anteil von Oxiden in der  $\text{Te}3d_{5/2}$ - (in der Abbildung vergrößert dargestellt) sowie eine leichte Schulter in der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emission zu erkennen. Auch durch lange Ätzzeiten sowie Sputtern der Oberfläche können diese Oxide nicht entfernt werden. Vermutlich handelt es sich um Oxidation entlang der Korngrenzen, welche in Folge des Aktivierungs- und Ätzschrittes auftritt. Dieser Umstand tritt bei Antec-Solarzellen immer auf und scheint das Bauteil nicht negativ zu beeinflussen. Die  $\text{Te}3d_{5/2}$ - und  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emission der geheizten Oberfläche unterscheidet sich nur wenig von einer in-situ hergestellten CdTe-Oberfläche.

Nach dem Säubern der Oberfläche werden unterschiedliche Rückkontakte aufgebracht. Diese bestehen hauptsächlich aus ZnTe, ZnTe:N und unterschiedlichen Metallen (Dicke  $\approx 200\text{-}300\text{ nm}$ ). Das Metall verhindert eine Oxidation der Halbleiter wenn die Zelle aus dem Vakuum gebracht wird.

**Abbildung 5.9:**  
Querschnitt einer fertig strukturierten Zelle sowie Abbildung der 4x4 mm großen Einzelzellen einer CdTe-Zelle.



Nach dem Ausschleusen der Proben wird zur besseren Kontaktierung auf den metallischen Rückkontakt eine weitere dicke Goldschicht aufgebracht (etwa 200 nm). Aus der 2x2 cm großen CdTe-Zelle wird mit Hilfe eines Skalpells die Zelle in ca. 4x4 mm große Zellen eingeteilt. Die Schnitte gehen dabei bis zum TCO, da dieses sehr hart ist. Ebenso wird der Rand des TCOs von den aufgetragenen Schichten befreit und dort Gold aufgebracht. Dies ermöglicht eine bessere Kontaktierung am Frontkontakt. Eine schematische Abbildung eines Querschnitts sowie Foto einer fertigen CdTe-Solarzelle ist in Abb. 5.9 dargestellt. Die genaue Größe der einzelnen Zellen wird mittels einer Schieblehre bestimmt.

## **Teil III**

# **Ergebnisse**



---

## 6 Kupferhaltige Rückkontakte

Die Verwendung von Kupfer im Rückkontakt führt zu einer deutlichen Verbesserung der Effizienz der CdTe-Solarzelle. Die höchsten Wirkungsgrade bei CdTe-Solarzellen von 16% [63, 64, 100] wurden mit kupferhaltigen Rückkontakten erreicht. Allerdings führt die Verwendung von Kupfer zu einer Degradation der Zellen. Eine genaue Beschreibung der Dotier- sowie Degradationsmechanismen des Kupfers in CdTe sowie der Verwendung von kupferhaltigen Rückkontakten wurde in Kapitel 4.2.1 gegeben. In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Kupfers auf die Rückkontaktbildung sowie eine Dotierung von CdTe mit Kupfer untersucht werden.

### 6.1 Untersuchungen von kupferhaltigen Rückkontakten für die CdTe-Solarzelle

Bei der Deposition von Kupfer auf CdTe kommt es zur Reaktion des CdTe mit dem Kupfer und zur Bildung von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , welches die Barriere am Rückkontakt erniedrigen soll [101]. Ebenso wird eine Dotierung des CdTe mit Kupfer erwartet. Dieser Umstand soll durch die Untersuchung der CdTe/Cu- im Vergleich zur CdTe/ $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Grenzflächen untersucht werden.

Meist erfolgt die Rückkontaktbildung durch einen chemischen Ätzschritt der CdTe-Oberfläche zur Bildung einer Te-reichen Oberfläche. Auf diese wird der kupferhaltige Rückkontakt abgeschieden. Die Zusammensetzung der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Phase hängt dabei von der Dicke der Tellerschicht und der Menge des angebotenen Kupfers ab. McCandless et al. kamen zu dem Ergebnis, dass CuTe einen sperrenden Kontakt und  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  den besten Kontakt bildet [92]. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Bandanpassungen verschiedener  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Phasen zu CdTe untersucht. Die  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten wurden dazu durch Koverdampfen der Elemente Tellur und Kupfer hergestellt. Die Verdampfungsraten der beiden Quellen wurden durch die Abscheidung der reinen Elemente bestimmt. Erschwerend dabei war die Tatsache, dass zur Verdampfung von Kupfer eine ca. 800°C höhere Temperatur als zur Verdampfung von Tellur notwendig

ist und die Probe in einem Abstand von etwa 5 cm positioniert ist. Dadurch erhöht sich bei eingeschalteter Kupferquelle die Substrattemperatur der Probe ebenfalls. Dies beeinflusst die Abscheidung des Tellur ebenso, da es bei der erhöhten Substrattemperatur zu einer erhöhten Desorption des Tellurs vom Substrat kommt. Dadurch ist der experimentell zugängliche Zusammensetzungsbereich der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Phase relativ gering. Vor der Untersuchung verschiedener Heterokontakte ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}/\text{CdTe}$ ,  $x=0-0,25$ ) wurde zunächst der  $\text{CdTe}/\text{Cu}$ -Kontakt untersucht. Dabei wurden die Grenzflächeneigenschaften bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und auf verschiedenen  $\text{CdTe}$ -Substraten bestimmt.

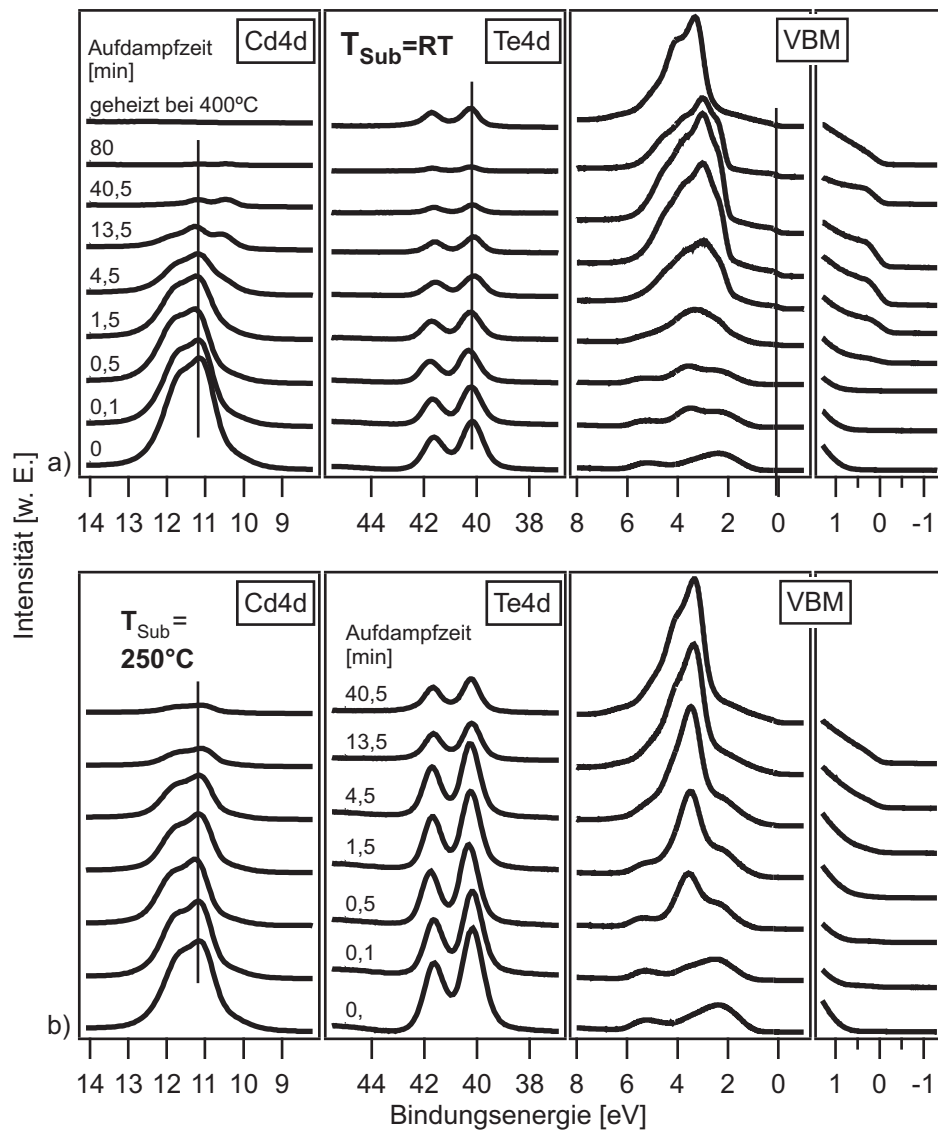
### 6.1.1 Die $\text{CdTe}/\text{Cu}$ -Grenzfläche

Durch die guten Ergebnisse in der Literatur mit kupferhaltigen Rückkontakten ist zu erwarten, dass die  $\text{CdTe}/\text{Cu}$ -Grenzfläche eine niedrige Schottkybarriere aufweist und dass die erwartete Dotierung des  $\text{CdTe}$  mit Kupfer anhand der Lage des Fermiveaus in der Bandlücke des  $\text{CdTe}$  zu erkennen ist. In dieser Arbeit wurde die  $\text{CdTe}/\text{Cu}$ -Grenzfläche bei unterschiedlicher Substrattemperatur und auf unterschiedlichen  $\text{CdTe}$ -Substraten untersucht. Dabei wurde als Substrat eine frisch im Vakuum präparierte  $\text{CdTe}$ -Schicht, sowie eine aktivierte  $\text{CdTe}$ -Solarzelle (ANTEC-Absorber) ohne metallischen Rückkontakt verwendet. Die Untersuchung an der frisch im Vakuum präparierten  $\text{CdTe}$ -Schicht wurde am Synchrotron in Berlin (BESSY) vorgenommen. Zur Untersuchung der Grenzfläche mit Hilfe des ANTEC-Absorbers wurde die oxidierte  $\text{CdTe}$ -Schicht durch Sputterätzen gereinigt. Danach wurde die Schicht im Vakuum bei  $250^\circ\text{C}$  für 30 min geheizt um mögliche Defekte in der  $\text{CdTe}$ -Schicht zu beseitigen. Die Experimente wurden in beiden Fällen jeweils bei Raumtemperatur sowie bei erhöhter Temperatur ( $250^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

### PES-Studien der $\text{CdTe}/\text{Cu}$ -Grenzfläche

In Abb. 6.1 ist der Verlauf der  $\text{Cd}4d$ -,  $\text{Te}4d$ - Emissionslinien sowie des Valenzbandbereichs beim schrittweisen Aufdampfen von Kupfer auf  $\text{CdTe}$  bei Raumtemperatur und  $250^\circ\text{C}$  dargestellt. Als Substrate wurden im Vakuum hergestellte  $\text{CdTe}$ -Schichten verwendet, die Experimente wurden am Synchrotron in Berlin am Strahlrohr TGM7 mit Hilfe der SoLiAS durchgeführt. Zusätzlich wurde die Probe bei dem Experiment bei Raumtemperatur nach vollständiger Bedeckung mit Kupfer für 30 min auf  $400^\circ\text{C}$  geheizt und wiederum gemessen. Die Anregungsenergie beträgt bei allen Spektren 70 eV. Bei beiden Experimenten wurde vor der Kupferdeposition ein Abstand des



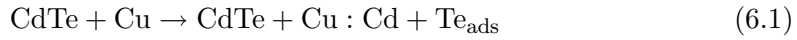


**Abbildung 6.1:**

Verlauf der Cd4d-, Te4d- Emissionslinien sowie des Valenzbandbereichs beim schrittweisen Aufdampfen von Kupfer auf CdTe bei a) Raumtemperatur und b) 250°C. Die Probe bei Raumtemperatur wurde zusätzlich nach der Kupferbedeckung bei 400°C für 30 min geheizt. Die Spektren sind jeweils bei einer Anregungsenergie von 70 eV am Synchrotron gemessen.

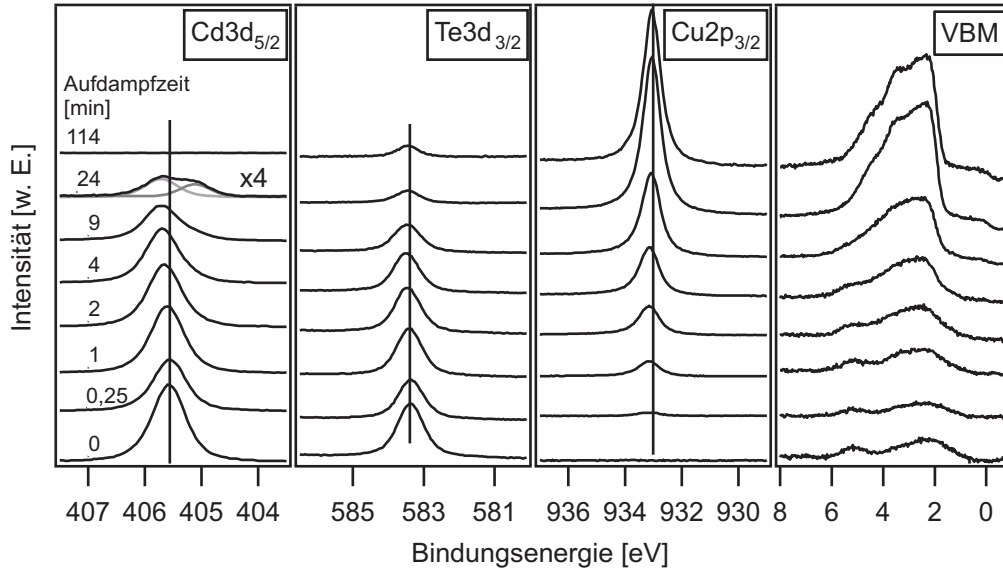
Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau von  $E_{\text{VBM}}=0,8\pm0,05$  eV bestimmt.

In Abb. 6.1 a) ist mit steigender Bedeckung eine Abschwächung der Cd4d- und Te4d-Emission zu beobachten. Ebenso verändert sich die Struktur des Valenzbandbereichs von CdTe zu der Struktur von Kupfer. Nach einer Depositionszeit von 80 min ist keine Cd4d-Emission mehr zu erkennen, eine schwache Te4d-Emission ist dagegen immer noch zu sehen. Nach einer Aufdampfzeit von 1,5-4,5 min Kupfer ist eine leichte Verschiebung der Cd4d- und Te4d-Emission um 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien zu erkennen. Dies geschieht auf Grund einer Verschiebung des Fermi-niveaus im CdTe. Daraus ergibt sich eine Schottky-Barriere von  $\Phi=1\text{eV}\pm0,05$  eV. Deutlich ist in der Cd4d-Emission nach einer Aufdampfzeit von 4,5 min die Bildung einer zweiten Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien zu erkennen. Diese Emission kann elementarem Cadmium zugeordnet werden und tritt aufgrund einer Reaktion von Kupfer mit Cadmiumtellurid auf. Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:



Die Bildung von auf der Oberfläche adsorbiertem Tellur  $\text{Te}_{\text{ads}}$  wird durch die nicht verschwindende Te4d-Emission nach 80 min Kupferdeposition bestätigt. Nach dem Heizschritt bei 400 °C für 30 min steigt die Intensität der Te4d-Emission wiederum an, während eine Cd4d-Emission nicht zu erkennen ist. Ebenso verändert sich die Struktur des Valenzbandbereichs deutlich. Wie später gezeigt wird (siehe Kap. 6.1.3), entsprechen diese Strukturen vor bzw. nach dem Heizen dem Valenzband von Kupfer bzw.  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . Ab einer Depositionszeit von 4,5 min ist deutlich die Bildung einer Fermikante bei einer Bindungsenergie von 0 eV erkennbar, welche nach dem Heizen verschwindet. Bei der Deposition von Kupfer bei Raumtemperatur kommt es zwar an der Grenzfläche zu einer Reaktion, allerdings scheidet sich darauf metallisches Kupfer ab. Die Struktur des Valenzbands entspricht der des Kupfers. Durch den Heizschritt bei 400 °C kommt es zur vollständigen Reaktion des Kupfers zu  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  und damit zu einer Änderung der Form des Valenzbands und zum Verschwinden der Fermikante.

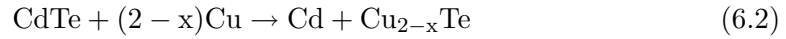
Im Verlauf der Kupferdeposition bei erhöhter Substrattemperatur (Abb. 6.1 b)) ist mit steigender Kupferbedeckung ebenso eine Abnahme der Intensität der Cd4d- und Te4d-Emission zu erkennen. Allerdings bleibt die Bildung einer zweiten Komponente in der Cd4d-Emission aus. Vermutlich kommt es bei der erhöhten Substrattemperatur zu einer Diffusion des elementaren Cadmiums in das Substrat oder zu einem Abdampfen des Cadmiums [93]. Die Struktur des Valenzbandbereichs ändert sich von der Struktur von CdTe zu der von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  (siehe Abb. 6.1 a) nach dem Heizen) mit einer Lage des Valenzbandmaximums bei  $E_{\text{VBM}}=0$  eV. Die Ausbildung einer Fermi-



**Abbildung 6.2:**

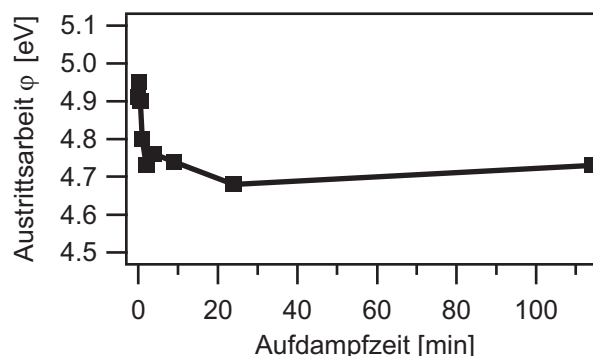
Verlauf der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -,  $\text{Te}3d_{3/2}$ -,  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Emissionslinien sowie des Valenzbandbereichs beim schrittweisen Aufdampfen von Kupfer auf einer CdTe-Solarzelle bei Raumtemperatur. Vor der Kupferdeposition wurde die CdTe-Schicht mittels Sputterätzen gereinigt und bei  $250^\circ\text{C}$  für 30min geheizt.

kante kann nicht beobachtet werden. Die Valenzbandstruktur weist auf die sofortige Reaktion des Kupfers mit CdTe zu  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  hin:



Wie schon erwähnt kommt es vermutlich zu einem Abdampfen oder zur Diffusion des entstandenen elementaren Cadmiums. Weder in der Cd4d- noch in der Te4d-Emission kommt es zu einer Verschiebung mit steigender Kupferbedeckung. Daraus resultiert ein Valenzbandoffset von  $\Delta E_{\text{VB}} = 0,8 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Diese verringerte Barriere bei einer erhöhten Substrattemperatur weist darauf hin, dass die Barriere von CdTe zu  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  niedriger als zu elementarem Cu ist.

In Abb. 6.2 sind die  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -,  $\text{Te}3d_{3/2}$ -,  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Emissionslinien sowie der Valenzbandbereich beim schrittweisen Aufdampfen von Kupfer auf einem gereinigten CdTe-Absorber bei Raumtemperatur dargestellt. Dieses Experiment wurde am Escalab 250 mit monochromatisierter  $\text{Al}_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlung durchgeführt. Die Lage des Fermi-niveaus im CdTe vor der Kupferbedampfung beträgt  $E_{\text{VBM}} = 0,89 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Die CdTe-Schicht konnte durch das Sputterätzen nicht vollständig von Sauerstoff gereinigt werden (siehe Abschnitt 5.4). Mit steigender Kupferbedeckung verschiebt sich die Lage der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und  $\text{Te}3d_{3/2}$ -Emission um 0,1 eV zu höheren Bindungsenergien. Daraus



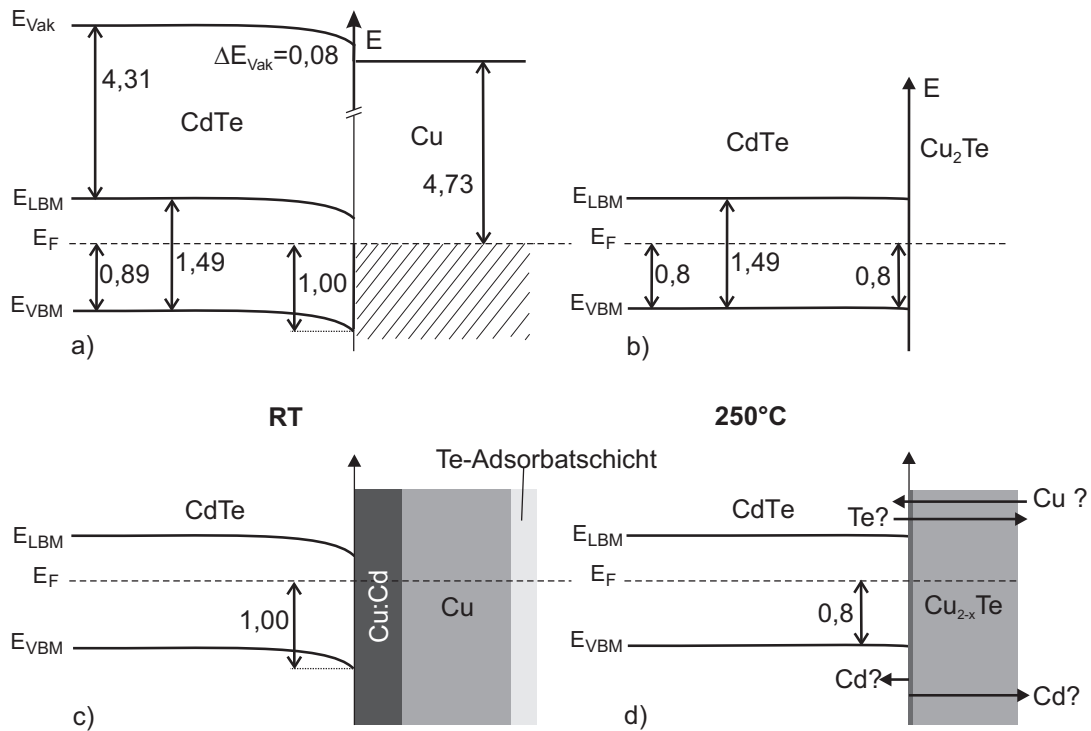
**Abbildung 6.3:**  
Verlauf der Austrittsarbeit beim schrittweisen Aufdampfen von Cu auf einer gereinigten CdTe-Oberfläche.

ergibt sich eine Schottky-Barriere von  $\Phi=0,99\pm0,05$  eV. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem oben beschriebenen Experiment bei Raumtemperatur sowie Angaben in der Literatur [174, 175] überein. In der Abbildung des Valenzbandbereichs ist die Ausbildung einer Fermikante zu beobachten. Deutlich ist die Bildung einer zweiten Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten. Nach einer Aufdampfzeit von 114 min ist keine  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und lediglich eine schwache  $\text{Te}3d_{3/2}$ -Emission zu erkennen. Das lässt auf eine Reaktion von CdTe mit Kupfer nach Gleichung 6.1 schließen.

In Abb. 6.3 ist die Veränderung der Austrittsarbeit bei der schrittweisen Bedampfung mit Kupfer dargestellt. Durch Ungenauigkeiten bei den UPS Messungen sind diese Werte allerdings mindestens mit einem Fehler von 0,1 eV behaftet. Aus der Lage des Ferminiveaus in der Bandlücke des CdTe vor der Kupferbedampfung und der Austrittsarbeit von  $\varphi=4,91\pm0,1$  eV wird eine Elektronenaffinität von  $\chi=4,31\pm0,1$  eV bestimmt. Dieser Wert ist etwas geringer als in der Literatur angegeben ( $\chi=4,51$  eV) [176]. Die Austrittsarbeit nach der Kupferdeposition  $\Phi=4,73\pm0,1$  eV stimmt sehr gut mit früheren experimentellen Werten  $\varphi=4,7\pm0,1$  eV [93] sowie mit der Literatur  $\varphi=4,65$  eV überein [177].

### 6.1.2 Zusammenfassung und Banddiagramm der CdTe/Cu-Grenzfläche

In Abb. 6.4 sind die resultierenden Bandanpassungen der hier vorgestellte CdTe/Cu-Grenzflächen bei Raumtemperatur und 250°C dargestellt. Weiterhin ist die durch eine Reaktion des CdTe mit Cu entstandene Schichtfolge schematisch dargestellt. Bei Raumtemperatur (Abb. 6.4 links) erfolgt nach Gl. 6.1 eine Reaktion des CdTe mit Kupfer. Dabei ist in den XP-Spektren von Cadmium eine zweite Komponente sichtbar, die vermutlich in Kupfer gelöstem Cadmium entspricht. Nach längerer Kupferdeposition verschwinden die Cadmiumemissionen, während die Te-Emissionen immer sichtbar



**Abbildung 6.4:** Resultierende Bandanpassungen für die CdTe/Cu-Grenzfläche bei a) Raumtemperatur und b) 250°C. In c) und d) ist die durch die Reaktion von CdTe und Cu entstandene Schichtfolge schematisch dargestellt.

bleiben. Dies entspricht vermutlich adsorbiertem Tellur an der Oberfläche (siehe Abb. 6.4 c)). Die Schottkybarriere für die CdTe/Cu-Grenzfläche beträgt  $\Phi = 1 \pm 0,05$  eV.

Bei einer Substrattemperatur von 250 °C kommt es vermutlich zu einer vollständigen Reaktion des Kupfers mit CdTe nach Gl. 6.2 und zur Bildung von  $Cu_{2-x}Te$ . Es ist keine zusätzliche Komponente in der Cd-Emission zu erkennen. Vermutlich kommt es zu einem Abdampfen des Cadmiums oder zu einem Eindiffundieren in die CdTe-Schicht. Die Valenzbandstruktur lässt auf eine Bildung von  $Cu_{2-x}Te$  schließen. Die Barriere zu  $Cu_{2-x}Te$  ist um 0,2 eV reduziert und beträgt hier  $\Phi = 0,8 \pm 0,05$  eV (siehe Abb. 6.4 b)). Da die Abscheidung von metallischem Kupfer ausbleibt (keine Fermikante sichtbar) müssen zur weiteren Bildung von  $Cu_{2-x}Te$  die Reaktionspartner (Te oder Cu) durch die  $Cu_{2-x}Te$ -Schicht diffundieren. Ebenso muss das durch die Reaktion entstandene Cadmium zum Abdampfen durch diese Schicht durch diffundieren (siehe Abb. 6.4 d)). Dieser Prozess bleibt ungeklärt.

Bei beiden Grenzfläche wird die CdTe-Schicht durch die Deposition von Cu zerlegt. Ob die Reaktionsprodukte dabei die Bandanpassung beeinflussen, soll durch

die Untersuchung der CdTe/Cu<sub>2-x</sub>Te-Grenzfläche geklärt werden (Abschnitt 6.1.4). Möglicherweise verhindert die Deposition von Cu<sub>2-x</sub>Te eine Reaktion an der Grenzfläche.

### 6.1.3 Elektronische und strukturelle Untersuchungen von Cu<sub>2-x</sub>Te-Schichten

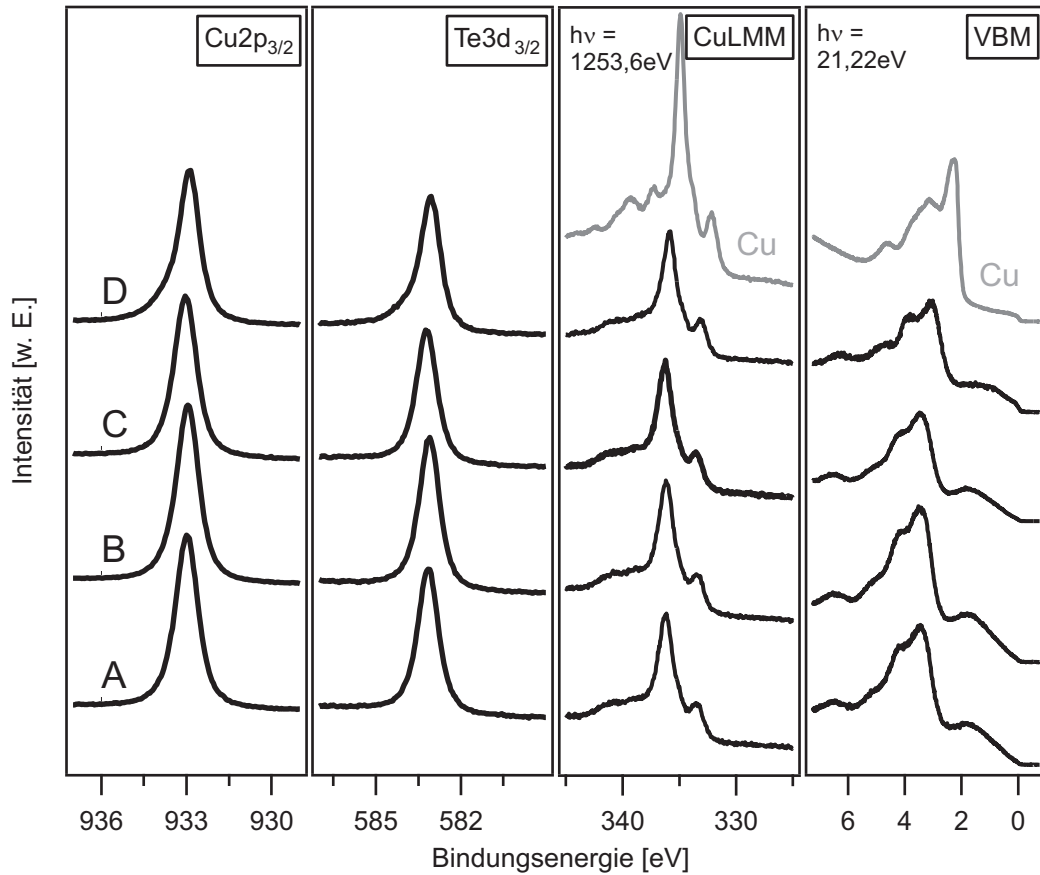
Um die elektronischen und strukturellen Eigenschaften und Unterschiede verschiedener Cu<sub>2-x</sub>Te-Schichten zu untersuchen, wurden Cu<sub>2-x</sub>Te-Schichten mit unterschiedlichen Präparationsbedingungen hergestellt. Dabei wurde vor allem die Substrattemperatur sowie die Temperatur der Te-Quelle variiert. In Tab. 6.1 sind die Präparationsbedingungen sowie die ermittelten Bindungsenergien der Te3d<sub>3/2</sub>- und Cu2p<sub>3/2</sub>-Emissionslinie angegeben.

**Tabelle 6.1:**

**Präparationsbedingungen verschiedener Experimente zur Untersuchung von Cu<sub>2-x</sub>Te, die ermittelten Bindungsenergien der Cu2p<sub>3/2</sub>- und Te3d<sub>3/2</sub>-Emissionslinien und das Cu:Te Verhältnis. Zusätzlich sind die ermittelten Verdampfungsraten für die Elemente angegeben [178].**

Exp.	T <sub>Cu</sub> -Quelle [°C] (rate [nm/min])	T <sub>Te</sub> -Quelle [°C] (rate [nm/min])	T <sub>Sub</sub> [°C]	E <sub>Cu2p<sub>3/2</sub></sub> [eV]	E <sub>Te3d<sub>3/2</sub></sub> [eV]	Cu:Te Verhältnis
A	1150 (4,4)	295 (2,2)	RT	933,10	583,26	61:39, Cu <sub>1,54</sub> Te
B	1150 (4,4)	295 (2,2)	195	933,06	583,22	60:40, Cu <sub>1,50</sub> Te
C	1150 (4,4)	320 (4,4)	RT	933,11	583,28	60:40, Cu <sub>1,50</sub> Te
D	1150 (4,4)	320 (4,4)	195	932,94	583,10	62:38, Cu <sub>1,63</sub> Te

Mit Hilfe von dicken Schichten aus den reinen Elementen wurden die Raten der Quellen bei diesen Depositionsbedingungen ermittelt. Daraus ergab sich eine Rate für die Kupferquelle bei 1150 °C von 4,4 nm/min und für die Tellurquelle bei 295 °C von 2,2 nm/min sowie bei 320 °C von 4,4 nm/min. Das bedeuten, dass sich bei den Präparationbedingungen A bzw. B (siehe Tab. 6.1) theoretisch Cu<sub>2</sub>Te und bei Bedingung C bzw. D CuTe bilden müsste. In Abb. 6.5 sind die Cu2p<sub>3/2</sub>- und Te3d<sub>3/2</sub>-Emissionslinien sowie die CuLMM Augerlinie und der mittels UPS gemessene Valenzbandbereich der Cu<sub>2-x</sub>Te-Schichten A-D dargestellt. Das CuLMM-Spektrum wurde mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV (Magnesium-Anode) aufgenommen, da bei einer Anregungsenergie von 1486,6 eV der Aluminium-Anode die Te3d<sub>5/2</sub>-Emission vom CuLMM überlagert wird. Zusätzlich sind im Ausschnitt des CuLMM sowie im Valenzbandbereich die Spektren von reinem Kupfer dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied in den aufgenommenen Spektren von Kupfer und Cu<sub>2-x</sub>Te zu erkennen.

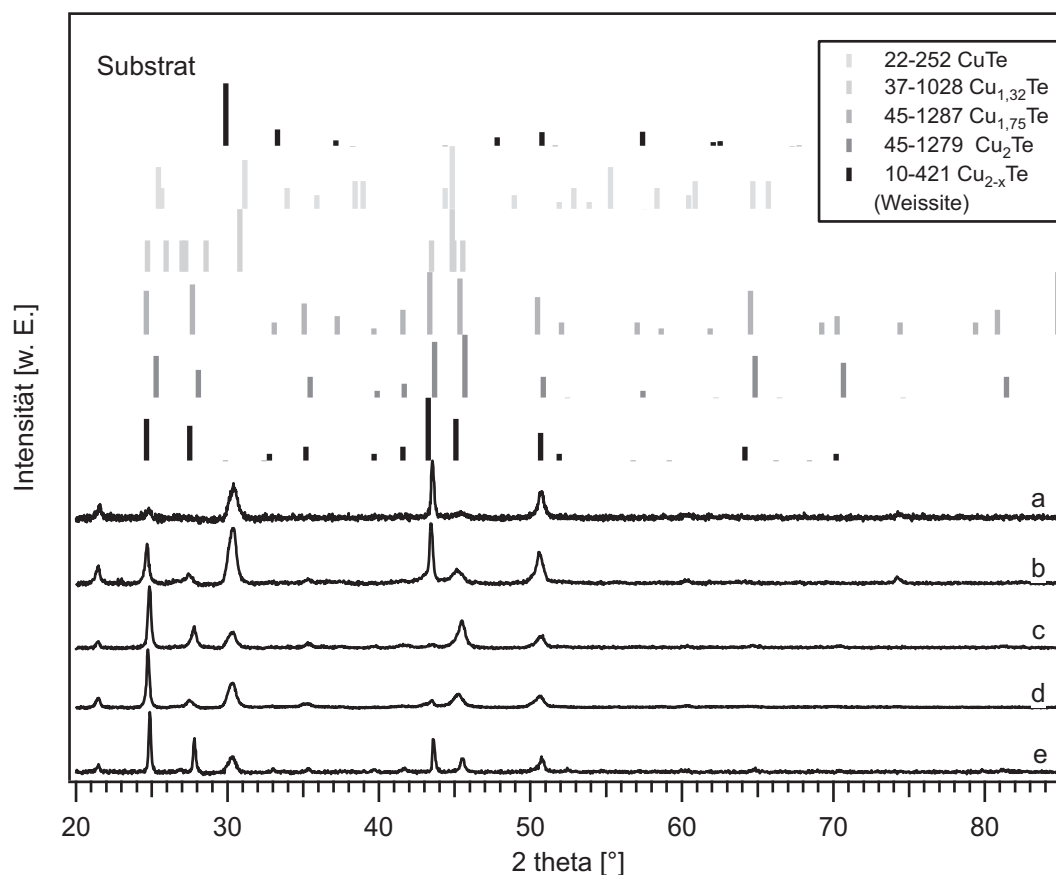


**Abbildung 6.5:**

$\text{Cu}2p_{3/2}$ - und  $\text{Te}3d_{3/2}$ -Emissionslinien, Kupfer-Auger der CuLMM und der mittels UPS gemessene Valenzbandbereich der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten A-D. Zusätzlich sind der Auger und das Valenzbandspektrum von Kupfer (grau) gezeigt. Die Präparationsbedingungen sind in Tab 6.1 gegeben.

Die UPS Valenzbandstruktur stimmt sehr gut mit gemessenen und berechneten Daten aus der Literatur überein [179].

Die  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten sind stark p-dotiert, mit einem Valenzbandmaximum direkt am Fermineveau. Mit geringerem Kupfergehalt (D) verschieben sich die Emissionslinien zu kleineren Bindungsenergien. Ebenso kann bei diesen Proben die Bildung einer Fermikante im UPS (siehe Abb. 6.5) sowie im XPS-Valenzbandspektrum beobachtet werden. Die Bindungsenergien sind in Tab. 6.1 angegeben. Außerdem erscheinen die Rumpfniveau-Emissionslinien asymmetrisch und zeigen eine Schulter bei höheren Bindungsenergien. Diese Schulter könnte z.B. durch Plasmonenanregung der Löcher im Valenzband erklärt werden, die bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen auftreten [180]. Diese Beobachtungen sind ein Indiz für die Bildung von entarteten Halbleitern, d.h. das Fermineveau liegt im Valenzband. Vermutlich kommt es durch den geringeren



**Abbildung 6.6:**

**Aufgenommene Diffraktogramme verschieden hergestellter  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten gemessen in Reflexion ( $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1})=1,5406 \text{ \AA}$ ). Zusätzlich sind die Reflexpositionen einiger  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Phasen sowie die des Substrats aus der ICDD-Datenbank angegeben.**

Anteil von Kupfer in diesen Schichten zur vermehrten Ausbildung von Kupferleerstellen, welche Akzeptoren in  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  darstellen und das Material weiter p-dotieren.

Die Proben A-D zeigen trotz unterschiedlicher Präparationsbedingungen eine mittels PES bestimmte Zusammensetzung von  $\text{Cu}:\text{Te} \approx 6:4$ . Wie schon oben erwähnt ist die Differenz der Quellentemperaturen der Kupfer- und Tellurquelle sehr hoch. Vermutlich beeinflusste die hohe Temperatur der Kupferquelle die Adsorptions- sowie Desorptionsrate des Tellurs und damit die Depositionsrate. Es wurde weniger Tellur in die Schichten eingebaut als erwartet. Typischerweise werden deutlich höhere Raten der Chalkogene benötigt (z.B.  $\text{ZnSe}$ ;  $R(\text{Se}) \gg R(\text{Zn})$ ).

Um die Unterschiede der Schichten genauer zu untersuchen wurden Röntgendiffraktogramme von den  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten aufgenommen. Diese sind in Abb. 6.6 dargestellt. Die Diffraktogramme stammen von verschiedenen  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten, wobei



**Tabelle 6.2:**

**Präparationsbedingungen, angebotenes und mittels XPS bestimmtes Cu:Te-Verhältnis der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten a-e. Weiterhin ist die sich ergebende Stöchiometrie angegeben. Dabei ist zu beachten, dass die Schichten vermutlich nicht einphasig sind und verschiedenen Zusammensetzungen in einer Schicht existieren.**

Name	angebotenes Cu:Te-Verhältnis	Substrattemperatur [°C]	gemessenes Cu:Te-Verhältnis	
a	3:1	100	62:38	$\text{Cu}_{1,63}\text{Te}$
b	2:1	100	61:39	$\text{Cu}_{1,56}\text{Te}$
c	2:1	100	61:39	$\text{Cu}_{1,65}\text{Te}$
d	1:1	100	60:40	$\text{Cu}_{1,50}\text{Te}$
e	2:3	100	58:42	$\text{Cu}_{1,38}\text{Te}$

die Substrattemperatur und das angebotene Kupfer zu Tellur-Verhältnis von 2:3 bis 3:1 variiert wurde. Dabei nimmt der Kupferanteil in den Diffraktogrammen von unten nach oben zu. Die Präparationsbedingungen sowie die mittels XPS bestimmten Cu:Te-Verhältnisse sind in Tab. 6.2 angegeben. Die  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 100°C abgeschieden. Trotz großer Unterschiede im angebotenen Cu:Te-Verhältnis ist die Variation nur gering ( $\text{Cu}_{1,38}\text{Te}$ - $\text{Cu}_{1,63}\text{Te}$ ). Dabei ist zu beachten, dass die Schichten vermutlich nicht einphasig sind und in einer Schicht verschiedenen Zusammensetzungen existieren (siehe auch das Phasendiagramm in Abb. 4.6).

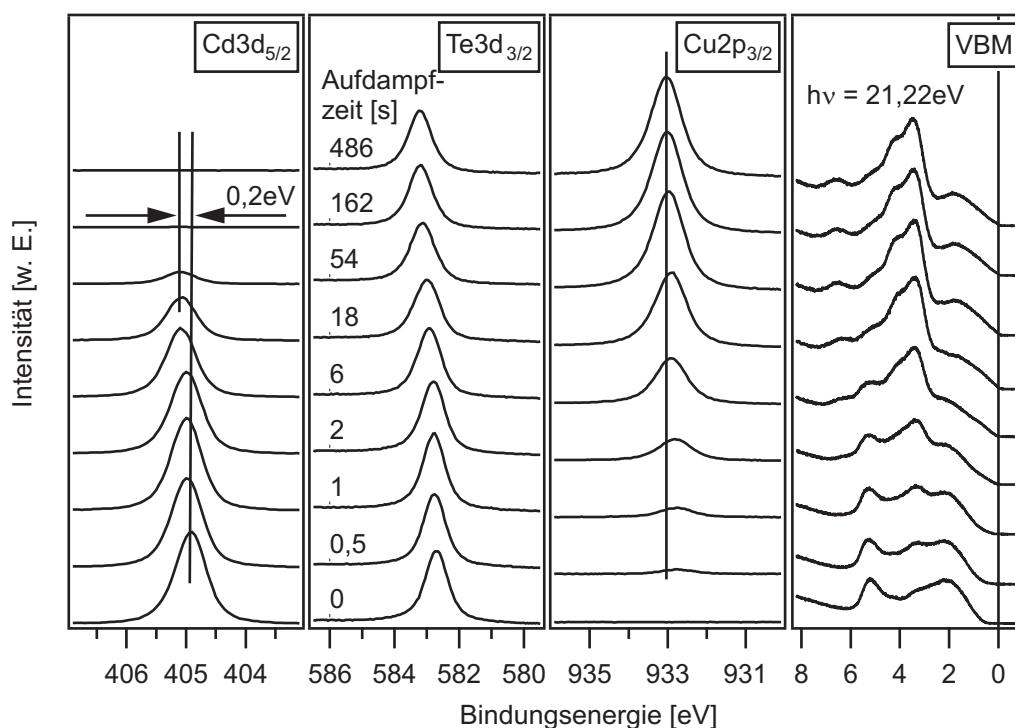
Zusätzlich sind in Abb. 6.6 die Reflexpositionen verschiedener  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Phasen aus der ICDD-Datenbank angegeben. Die unterste Phase (10-421) ist die hexagonale Phase Weissite (Raumgruppe  $P3m1$ ) und steht für verschiedene hexagonale Phasen dieser Art mit einer Zusammensetzung von Cu:Te von 1,75:1 bis 1,9:1 (siehe Kap. 4.2.1). Diese Phase kann in allen deponierten Schichten nachgewiesen werden. Die orthorhombischen Phasen  $\text{Cu}_{1,3}\text{Te}$  und  $\text{Cu}_2\text{Te}$  (37-1028 und 45-1279) und eine weitere hexagonale Phase  $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$  (45-1287, Raumgruppe  $P\bar{6}m2$ ) können nicht ausgeschlossen werden. Die hexagonale Phase ist eine Tieftemperaturphase und wandelt sich bei einer Temperatur über 450°C in eine kubische Phase um. Nicht gefunden werden konnte die orthorhombische Phase (Pmmn) von CuTe (22-252). Die Verbreiterung einzelner Reflexe weist vermutlich auf mehrere Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung in einer Schicht hin. Wie schon mittels PES festgestellt, variiert die Zusammensetzung nur wenig und es wurde kein CuTe gefunden.

### 6.1.4 Die $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}/\text{CdTe}$ -Grenzfläche

Wie schon in Abschnitt 6.1 gezeigt, kommt es bei der Deposition von Cu auf CdTe zur Reaktion und zur Bildung von elementarem Cd sowie  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . Um den Einfluss der Reaktionsprodukte auf die Kontaktbildung zu untersuchen, wurden die Grenzflächen zwischen CdTe und den in Tab. 6.1 angegebenen  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten untersucht. In der Literatur wird von einer verschiedenen hohen Kontaktbarriere bei unterschiedlichen  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Zusammensetzungen berichtet [92]. Aus diesem Grund wurden die Eigenschaften der Grenzflächen von CdTe zu verschiedenen präparierten  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten untersucht. Die Präparation der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten erfolgte nach den experimentellen Bedingungen A-D (siehe Tab. 6.1).

### PES-Studien der $\text{CdTe}/\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Grenzflächen

In Abb. 6.7 ist der Verlauf der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -,  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -,  $\text{Te}3d_{3/2}$ -Emissionslinien und des Valenzbandbereichs für die Grenzfläche mit den experimentellen Bedingungen C (eher kupferarm, RT) dargestellt.



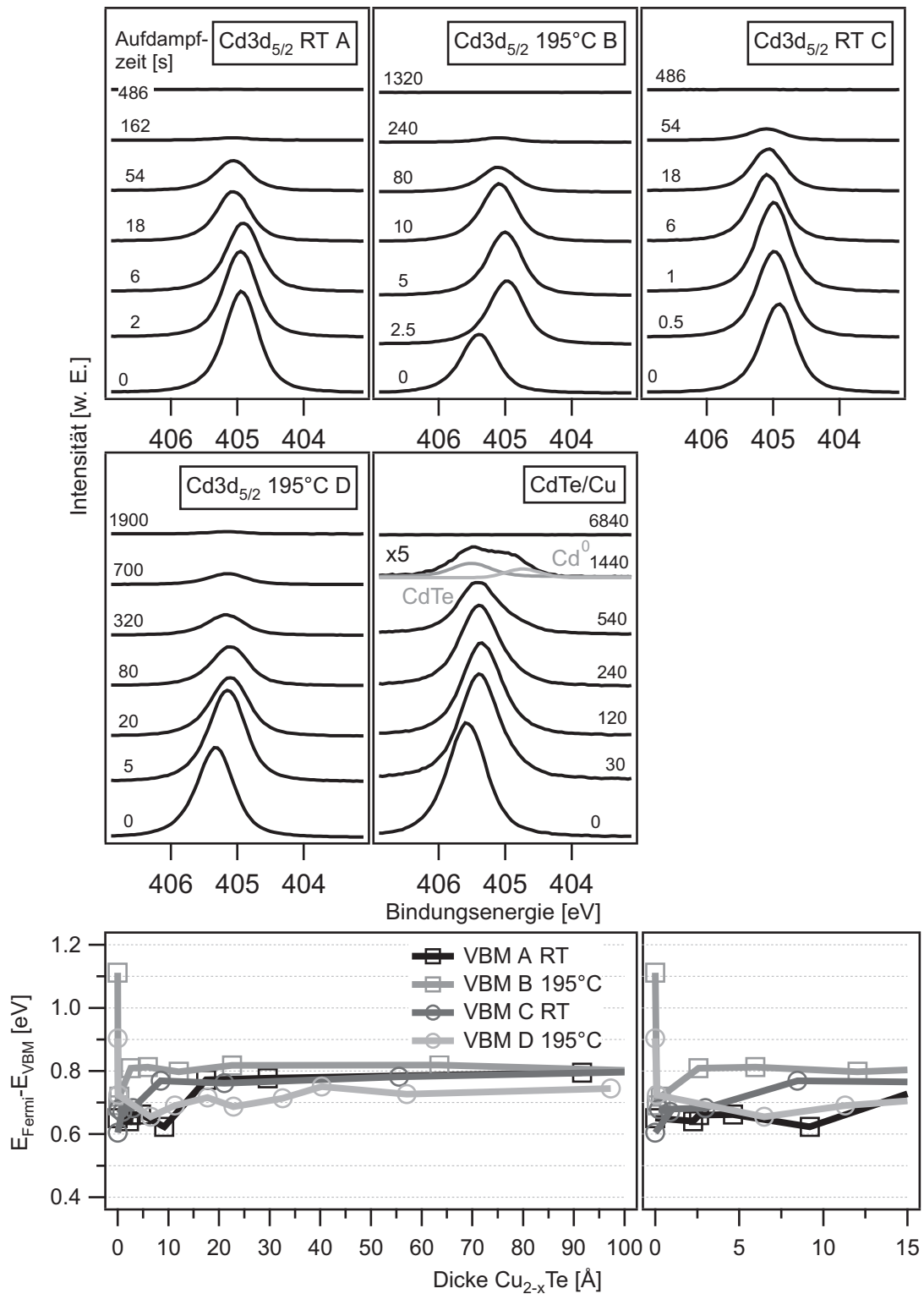
**Abbildung 6.7:**  
PE-Spektren im Verlauf der schrittweisen  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Abscheidung auf ein CdTe-Substrat (CSS) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind die  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -, die  $\text{Cu}2p_{3/2}$ - und die  $\text{Te}3d_{3/2}$ -Emissionslinien sowie der Valenzbandbereich.

Es wurde ein Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau im CdTe vor der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Deposition von  $E_{\text{VBM}} = 0,6 \pm 0,05 \text{ eV}$  ermittelt. Mit steigender  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Bedeckung kommt es zu einer Abschwächung der  $\text{Cd}3\text{d}_{5/2}$ -Emissionslinie sowie einer leichten Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Allerdings kann auch nach längerer Aufdampfzeit keine Bildung einer zweiten Komponente in der  $\text{Cd}3\text{d}_{5/2}$ -Emission beobachtet werden. In Abb. 6.8 ist der Verlauf der  $\text{Cd}3\text{d}_{5/2}$ -Emissionen mehrerer  $\text{CdTe}/\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Grenzflächen (experimentelle Bedingungen A-D) und zusätzlich von der  $\text{CdTe}/\text{Cu}$ -Grenzfläche dargestellt. Für die  $\text{CdTe}/\text{Cu}$ -Grenzfläche wurde Cu bei einer Quelltemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  auf CdTe bei Raumtemperatur abgeschieden. Bei der Deposition von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  kann weder bei Raumtemperatur noch bei  $195^\circ\text{C}$  die Bildung einer zweiten Komponente beobachtet werden. Bei der Deposition von Kupfer dagegen ist deutlich eine zweite Emission erkennbar. Durch die Abscheidung von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  kann offenbar die Reaktion des Kupfers mit CdTe und damit die Zersetzung des CdTe unterdrückt werden.

Anhand der  $\text{Cd}3\text{d}_{5/2}$ -Emissionslinie kann der Verlauf des Valenzbandmaximums des CdTe-Substrats bestimmt werden. Dieser ist in Abb. 6.8 unten für die vier durchgeführten  $\text{CdTe}/\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Grenzflächenexperimente dargestellt. Trotz unterschiedlicher Ausgangswerte wird mit zunehmender Bedeckung mit  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  bei allen vier Proben derselbe Wert erreicht. Dies bedeutet, dass die Lage des CdTe-Valenzbandmaximums an der Grenzfläche im Rahmen der verwendeten Variation unabhängig von den Herstellungsbedingungen ist.

In den Experimenten A, B und D verschiebt sich das Valenzbandmaximum, nachdem eine kleine Menge  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  aufgebracht wurde zunächst zu kleineren Bindungsenergien auf einen Wert von  $E_{\text{VBM}} = 0,64 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Dies ist möglicherweise ein Hinweis auf eine p-Dotierung der Oberfläche der CdTe-Schicht. Ein derartiges Verhalten könnte bei der Deposition von Kupfer auf CdTe nicht beobachtet werden. Nach der Deposition von etwa  $0,9 \text{ nm}$   $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  liegt das Valenzbandmaximum des CdTe bei  $0,8 \text{ eV}$ . Da das Valenzbandmaximum der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schicht am Fermi-niveau liegt, kann anhand der Daten eine Valenzbandoffset (VBO) an der  $\text{CdTe}/\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Grenzfläche von  $\Delta E_{\text{VB}} = 0,8 \text{ eV}$  bestimmt werden. In Experiment D wird eine geringere Position des Valenzbandmaximums beobachtet. Bei diesen experimentellen Bedingungen hat sich entartetes  $\text{p}^+$   $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  abgeschieden und das Fermi-niveau liegt etwa  $0,1 \text{ eV}$  unter dem Valenzbandmaximum. Daraus ergibt sich wiederum ein VBO von  $\Delta E_{\text{VB}} = 0,8 \text{ eV}$ .

Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem der  $\text{CdTe}/\text{Cu}$ -Grenzfläche bei einer Substrattemperatur von  $250^\circ\text{C}$  überein. Unter diesen Bedingungen reagiert das deponierte Kupfer mit der CdTe-Schicht unter der Bildung von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . Dabei ergibt sich eben-



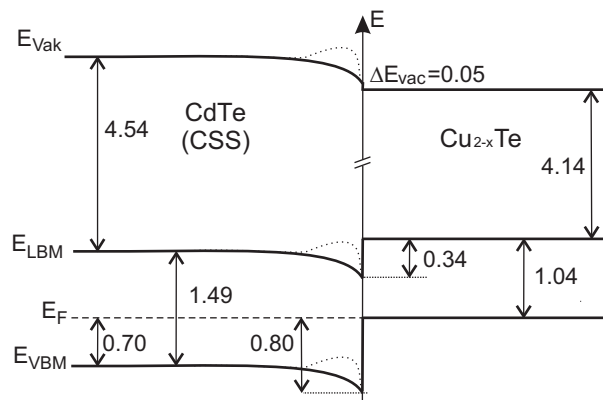
**Abbildung 6.8:** Verlauf der  $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Emissionen bei der Deposition von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  (Abscheidebedingungen A-D) und Kupfer. Der aus der  $\text{Cd } 3d_{5/2}$ -Emission bestimmte Verlauf des Valenzbandmaximums in Abhängigkeit der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichtdicke ist unten angegeben. Für eine bessere Darstellung ist unten rechts der Anfangsbereich vergrößert dargestellt.

falls ein Valenzbandoffset von  $\Delta E_{VB}=0,8\text{ eV}$ .

### Zusammenfassung und Banddiagramm der CdTe/Cu<sub>2-x</sub>Te-Grenzflächen

Die Lage des CdTe-Valenzbandmaximums an der CdTe/Cu<sub>2-x</sub>Te-Grenzfläche<sup>1</sup> ist im Vergleich zur CdTe/Cu-Grenzfläche um 0,2 eV reduziert. Die Zersetzung des CdTe und damit die Bildung von elementarem Cadmium kann nicht beobachtet werden. Das elementare Cadmium wird für das Pinning des Fermi-niveaus bei etwa 1 eV verantwortlich gemacht [93, 96, 97]. Die Reduktion der Barriere durch Cu<sub>2-x</sub>Te im Vergleich zu Cu ist nicht sehr groß. Die Barriere ist immer noch zu hoch, um den experimentell beobachteten guten ohmschen Kontakt zu erklären. Scheinbar ist die Bildung von elementarem Cadmium nicht der einzige Faktor, der die Lage des Fermi-niveaus beeinflusst. Ein Einfluss der Zusammensetzung der Cu<sub>2-x</sub>Te-Schicht auf die Barrierenhöhe konnte nicht beobachtet werden. Möglicherweise führt erst eine noch stärkere Variation der Zusammensetzung der Cu<sub>2-x</sub>Te-Schicht zu einem sichtbaren Einfluss.

Unter Verwendung der Bandlücken von 1,49 eV für CdTe [84] und 1,04 eV für Cu<sub>2-x</sub>Te [181, 182] kann aus den ermittelten Werten ein Leitungsbandoffset (LBM) von  $\Delta E_{LB}=0,34\pm0,05\text{ eV}$  ermittelt werden. Die dazugehörige Bandanpassung ist in Abb. 6.9 dargestellt. Dabei ist zusätzlich ein möglicher Verlauf der Bänder mit p-Dotierung



**Abbildung 6.9:** Resultierendes Banddiagramm für die CdTe/Cu<sub>2-x</sub>Te-Grenzfläche [178]. Zusätzlich ist ein möglicher Verlauf der Bänder mit einer p-Dotierung des CdTe durch eindiffundierendes Kupfer gezeigt (gestrichelte Linie).

des CdTe durch eindiffundierendes Kupfer gezeigt (gestrichelte Linie). Dadurch ist die Bildung einer schmäleren Barriere möglich. Die Höhe der Barriere ändert sich nicht.

<sup>1</sup>Dieser Wert entspricht der relevanten Barrierenhöhe für den Rückkontakt der CdTe-Solarzelle.



---

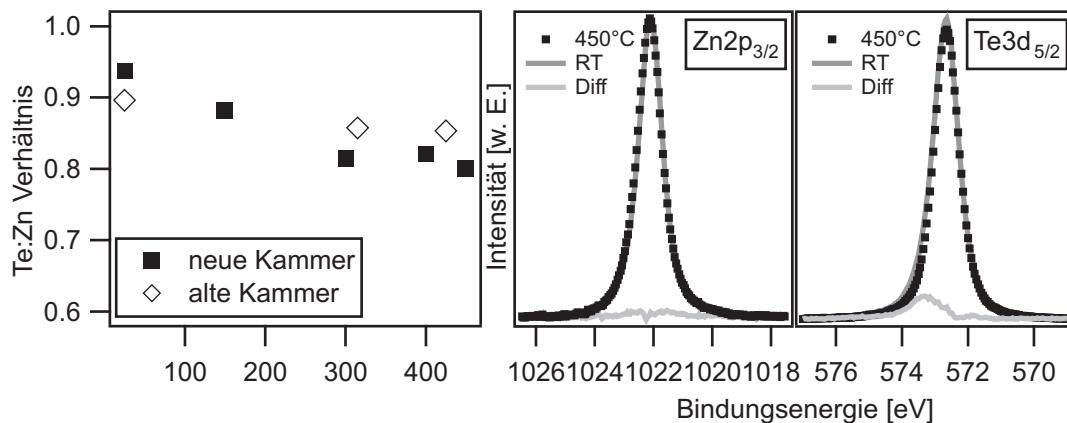
## 7 Kupferfreie Rückkontakte

### 7.1 ZnTe als Rückkontakt für die CdTe-Solarzelle

Wie schon erwähnt findet die Untersuchung von dotierten ZnTe-Schichten und deren Verwendung als Zwischenschicht in der CdTe-Solarzelle in dieser Arbeit besondere Bedeutung. Eine Übersicht über die Verwendung von ZnTe:N in CdTe-Solarzellen sowie über die Dotierprozesse des ZnTe ist in Kapitel 4.2.2 gegeben. In diesem Kapitel werden zunächst die Eigenschaften gedampfter ZnTe-Schichten untersucht (siehe Abschnitt 7.1.1). Die Dotierung mit N<sub>2</sub> erfolgt während der Deposition mittels einer Stickstoffplasmaquelle (siehe Abschnitt 7.1.2). Die PES-Studien der CdTe/ZnTe-Grenzfläche sind in Abschnitt 7.1.3 beschrieben. Des weiteren wird die Verwendung von ZnTe in der CdTe-Solarzelle in Abschnitt 7.1.4 anhand von IU-Kennlinien untersucht.

#### 7.1.1 Aufgedampfte ZnTe-Schichten

Die ZnTe-Schichten wurden mittels XPS, XRD und TEM auf ihre Zusammensetzung, Struktur und Vorzugsorientierung untersucht. Dabei konnte ein unterschiedliches Te:Zn-Verhältnis bei den Schichten beobachtet werden, die bei unterschiedlicher Substrattemperatur abgeschieden wurden. Zur Bestimmung der Zusammensetzung wurden die folgenden Sensitivitätsfaktoren verwendet:  $\text{Sen}(\text{Zn}2\text{p}_{3/2})=3,974$ ,  $\text{Sen}(\text{Te}3\text{d}_{5/2})=5,705$  [167]. Das mittels XPS bestimmte Te:Zn Verhältnis über der Substrattemperatur sowie die Zn2p<sub>3/2</sub>- und Te3d<sub>5/2</sub>-Emission bei Raumtemperatur und 450 °C sind in Abb. 7.1 angegeben. Dabei ist zu beachten, dass die Te:Zn-Verhältnisse von Schichten stammen, die in verschiedenen Kammern hergestellt wurden. Die Substrattemperaturen sind vermutlich fehlerhaft und können zwischen den beiden Kammern nur schlecht verglichen werden. Allerdings ist deutlich eine Verringerung des Telluranteils mit steigender Substrattemperatur zu beobachten, die ebenso bei gesputterten Schichten beobachtet wurde [126]. Aufgrund der XPS-Daten scheidet sich auch bei hoher Temperatur kein stöchiometrisches ZnTe ab, allerdings ist eine



**Abbildung 7.1:**

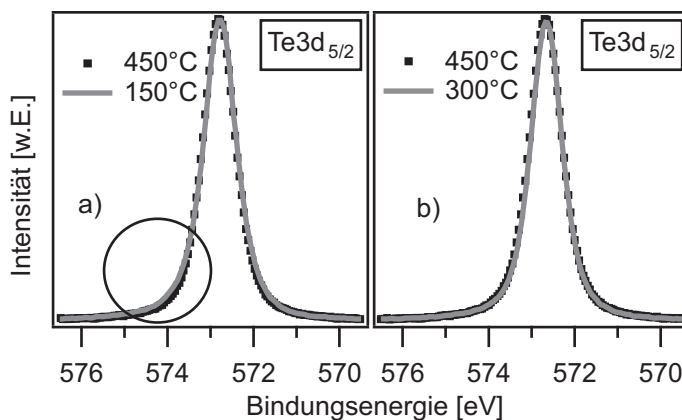
Mittels XPS bestimmtes Te:Zn Verhältnis in Abhängigkeit von der Substrattemperatur sowie die Zn<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>- und Te<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub>-Emission von Schichten die bei Raumtemperatur bzw. bei 450 °C abgeschieden wurden.

quantitative Analyse ohne Standard nur sehr ungenau.

In Abb. 7.1 rechts ist die Zn<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>- und Te<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub>-Emission bei RT und 450 °C sowie ein Differenzspektrum gezeigt. Bei der Te<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub>-Emission ist bei höheren Bindungsenergien eine zweite Emission zu erkennen (Anteil: etwa 8% der Gesamtemission). Da es keine weiteren Zusammensetzungen von Zink und Tellur als ZnTe gibt (siehe Abb. 4.8), ist diese vermutlich elementarem Tellur zuzuordnen. In der Zn<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>-Emission ist keine Veränderung der Form zu erkennen.

Da sich die Zusammensetzung ab einer Temperatur von 300 °C nur wenig bis gar nicht ändert (Abb. 7.1 links), wird davon ausgegangen, dass sich ab 300 °C stöchiometrisches ZnTe abscheidet. Dieser Umstand wird durch den Vergleich der Te<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub>-Emission von ZnTe-Schichten unterstützt, die bei Substrattemperaturen von 150 °C, 300 °C bzw. 450 °C abgeschieden wurden (siehe Abb. 7.2). Bei einer Substrattempera-

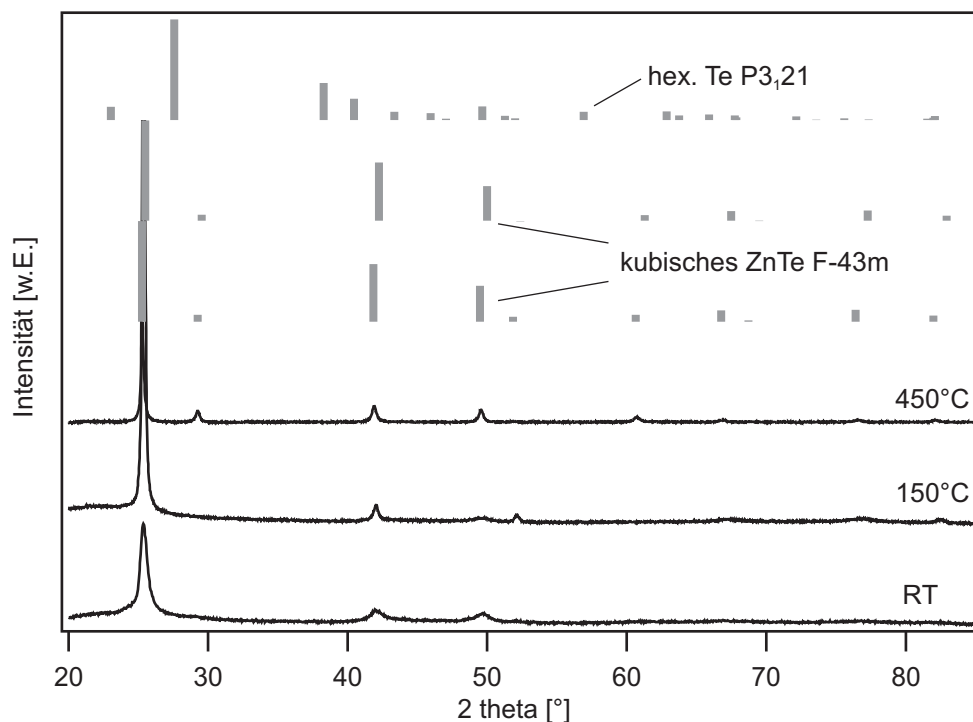
**Abbildung 7.2:**  
Vergleich der Te<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub>-Emissionen verschiedener ZnTe-Schichten, abgeschieden bei a) 150 °C und b) 300 ° mit einer bei 450 °C abgeschiedenen Schicht.





tur von 150 °C ist in der  $\text{Te}3d_{5/2}$ -Emission im Vergleich zu der bei 450 °C abgeschiedenen Schicht eine leichte Asymmetrie und eine kleine Schulter zu erkennen (Abb. 7.2a). In der  $\text{Te}3d_{5/2}$ -Emission der bei 300 °C deponierten Schicht ist kein Unterschied zu der bei 450 °C abgeschiedenen Schicht zu erkennen (Abb. 7.2b).

Um eine zusätzlich Phase zu erkennen, wurden Röntgendiffraktogramme von Schichten gemessen, die bei Raumtemperatur, 150 °C und 450 °C abgeschieden wurden (siehe Abb. 7.3). Es konnten allerdings keine weiteren Phasen außer ZnTe nachgewiesen werden. Vermutlich handelt es sich bei dem elementarem Tellur um eine amorphe Phase oder extrem kleine kristalline Bereiche. Die Schichten wachsen mit einer



**Abbildung 7.3:**  
Difraktogramme verschiedenener ZnTe-Schichten, die bei RT, 150 °C und 450 °C abgeschieden wurden. Zusätzlich sind die Reflexpositionen von kubischem ZnTe und hexagonalem Te aus der ICDD-Datenbank angegeben.

(111) Orientierung auf. Bei niedrigen Substrattemperaturen sind einige Reflexe stark verbreitert, was auf kleine Korn-Dimensionen in dieser Wachstumsrichtung hinweist (nadelförmige Körner).

### 7.1.2 Die Dotierung von ZnTe mittels Stickstoffplasma

Wie in Kap. 4.2.2 beschrieben ist Stickstoff ein möglicher Dotant in ZnTe und führt zu einer p-Dotierung. In dieser Arbeit wird die Dotierung mittels Stickstoffplasma untersucht. Dazu wird die aufwachsende ZnTe-Schicht diesem Stickstoffplasma ausgesetzt. Das sogenannte „Electron Cyclotron Resonance Plasma“ (siehe Kapitel 5.2.2) wird dazu durch eine Plasmaquelle der Firma Tectra erzeugt. Der Einfluss der Depositionsparameter wie Substrattemperatur, Gasdruck und Depositionsrate auf die Dotiereffizienz wurde untersucht. Dazu wurden die ZnTe:N-Schichten auf Glas oder ITO abgeschieden und mittels XPS, elektrischen Messungen und einem Profilometer charakterisiert. Es wurden Schichten mit einer Dicke von 0,1-1  $\mu\text{m}$  bei einer Substrattemperatur von 320-400 °C und einer Wachstumsrate von 3-25 nm/min untersucht. Um die Bildung von atomarem Stickstoff zu steigern, wurde der  $\text{N}_2$ -Druck in der Depositionskammer auf  $p_{\text{N}_2}=1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$  mbar erhöht. In Tab. 7.1 sind die Depositionsparameter sowie die ermittelten spezifischen Widerstände aufgelistet.

**Tabelle 7.1:**  
**Depositionsparameter und bestimmter spezifischer Widerstand der stickstoffdotierten ZnTe-Schichten [183].**

Nr.	p [ $10^{-5}$ mbar]	T <sub>Sub</sub> [°C]	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	Depositionsrate [nm/min]
1		25	5	8,2
2	0,5	315	0,25	6,7
3	1	315	0,06	7,2
4	0,5	375	0,07	5,6
5	5	375	0,04	4,1
6	5	375	1,8	25
7	1	425	0,15	6,2
8	10	425	0,4	4
9	1	470	17	3,4
10	1	575	230	0,1

Der niedrigste Widerstand von  $\rho=0,04 \Omega\text{cm}$  wurde mit einer Depositionsrate von 4,1 nm/min bei einer Substrattemperatur von  $T=375$  °C erreicht. Dabei wurde festgestellt, dass der Widerstand im Gegensatz zu gesputterten ZnTe:N-Schichten wenig vom  $\text{N}_2$ -Druck sondern stark von der Wachstumsrate des ZnTe abhängt. Der Fluss von Stickstoffatomen zur aufwachsenden Schicht wird scheinbar nur wenig vom Gesamtdruck beeinflusst, sondern durch die Apertur der Plasmaquelle bestimmt. Der

Fluss der N-Atome und der angeregten Moleküle limitiert vermutlich die Wachstumsrate zur Herstellung von hochdotierten ZnTe:N-Schichten. Weiterhin wurde in Übereinstimmung mit der Literatur festgestellt, dass ab einer Temperatur  $>375^\circ\text{C}$  die Dotierfähigkeit wieder abnimmt.

### 7.1.3 Die CdTe/ZnTe-Grenzfläche

Wie schon in Kap. 4.2.2 beschrieben wird laut der „common anion rule“ an der CdTe/ZnTe-Grenzfläche eine geringe Valenzbanddiskontinuität erwartet. In der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung wurde ein Valenzbandoffset von undotiertem ZnTe zu CdTe in guter Übereinstimmung mit der Literatur [93, 123–125, 127] von  $\Delta E_{\text{VB}}=0,08\pm0,05\text{ eV}$  ermittelt [126]. Dabei betrug der Abstand des Valenzbandmaximums des CdTe zum Fermi-niveau aufgrund des undotierten ZnTe über 1 eV. Um zu überprüfen, ob das ZnTe eine Verschiebung des Valenzbandmaximums des CdTe in Richtung des Fermi-niveaus ermöglicht, wurde die Grenzfläche von hoch dotiertem ZnTe:N zu CdTe untersucht. Dazu wurde hoch dotiertes ZnTe bei einer Substrattemperatur von  $360^\circ\text{C}$  mit einem Stickstoffpartialdruck von  $1\cdot 10^{-5}\text{ mbar}$  mit einer Rate von etwa  $4\text{ nm/min}$  auf CdTe abgeschieden. Das CSS-CdTe-Substrat wurde bei einer Substrattemperatur von  $530\pm 15^\circ\text{C}$  und einer Quelltemperatur von  $635^\circ\text{C}$  hergestellt. Derartige Schichten können direkt verwendet werden, d.h. ohne zwischenzeitlichen Kontakt mit Luft. Die CdTe-Oberflächen sind daher frei von Verunreinigungen und kristallographischen Defekten.

### PES-Studien der CdTe/ZnTe-Grenzfläche

Die XP-Spektren für die verschiedenen ZnTe:N Depositionszeiten sind in Abb. 7.4 dargestellt. Der Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum im CdTe vor der ZnTe Deposition beträgt  $E_{\text{VBM}}=0,76\text{ eV}$ . Mit steigender ZnTe:N Depositionszeit kommt es zu einer Abschwächung der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emission sowie zu einem Anstieg der  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Emission. Dabei ist eine gleichmäßige Verschiebung der Emissionen zu kleineren Bindungsenergien zu beobachten. Die Bildung einer zweiten Komponente oder eine Verbreiterung der Emissionen ist nicht zu beobachten.

Durch die Deposition von ZnTe:N kommt es im CdTe offenbar zu einer Bandverbiegung in Richtung des Fermi-niveaus um  $eV_d=0,32\text{ eV}$ . Daraus resultiert eine Valenzbandposition von  $E_{\text{VBM}}=0,44\text{ eV}$  im CdTe. In Abb. 7.5 oben ist aus dem Verlauf der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und  $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Emission durch Subtraktion von  $E_{\text{Cd}3d_{5/2}}^{\text{VBM}}(\text{CdTe})=404,39\pm0,05\text{ eV}$  und  $E_{\text{Zn}2p_{3/2}}^{\text{VBM}}(\text{ZnTe})=1021,11\pm0,05\text{ eV}$  der Verlauf

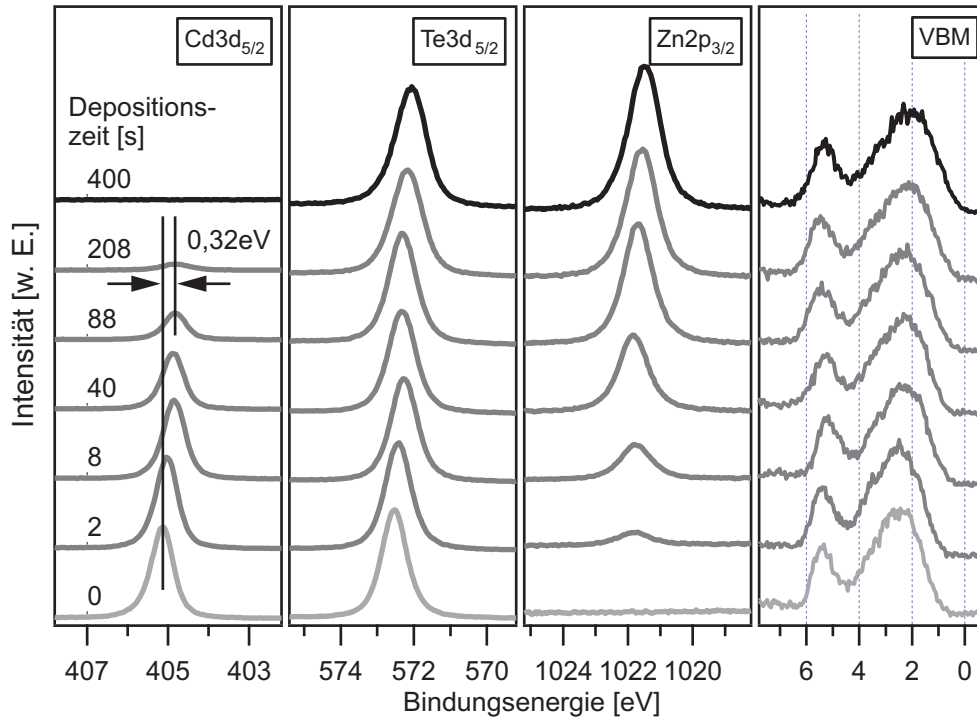
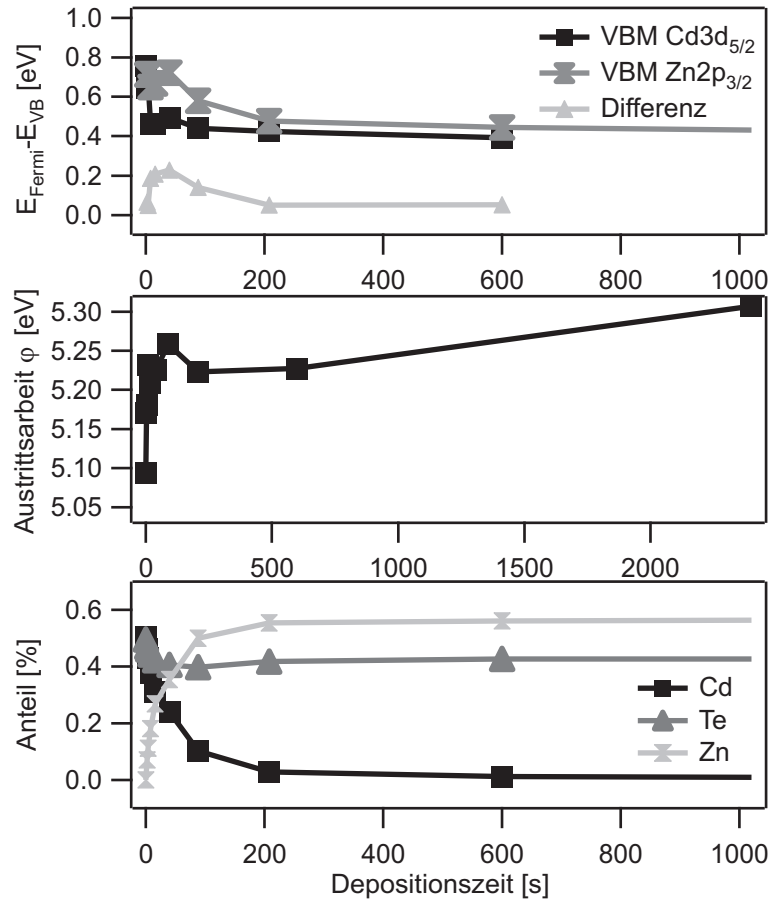


Abbildung 7.4:

XP-Spektren im Verlauf der schrittweisen ZnTe-Abscheidung auf ein CdTe-Substrat (CSS) bei 360 °C. Dargestellt sind die Cd3d<sub>5/2</sub>-, Te3d<sub>5/2</sub>- und Zn2p<sub>3/2</sub>-Emission sowie der Valenzbandbereich.

eines theoretischen Valenzbandmaximums für CdTe und ZnTe dargestellt. Ebenso ist die Differenz des Verlaufs der Valenzbandmaxima gezeigt. Diese ändert sich bei kurzen Bedeckungszeiten relativ stark. Erst ab einer Bedeckungszeit von etwa 200 s verlaufen die Valenzbandmaxima parallel. Vermutlich unterscheidet sich die elektronische Struktur einer sehr dünnen ZnTe-Schicht von der einer dicken Schicht. Mit Hilfe der letzten beiden Werte der Differenz wird ein Valenzbandoffset von  $\Delta E_{VB} = 0,05 \pm 0,05$  eV bestimmt. Dieser stimmt gut mit vorherigen Ergebnissen mit undotierten aufgedampften und gesputterten ZnTe-Schichten ( $\Delta E_{VB} = 0,08$  eV) [123, 126], sowie experimentellen und theoretischen Ergebnissen aus der Literatur ( $\Delta E_{VB} = 0-0,1$  eV) [124, 125] überein. Mittels der Bandlücken von 1,49 eV für CdTe und 2,29 eV für ZnTe kann ein Leitungsbandoffset von  $\Delta E_{LB} = 0,85 \pm 0,05$  eV berechnet werden. Mit Hilfe der Bindungsenergie der Zn2p<sub>3/2</sub>- und Te3d<sub>5/2</sub>-Emissionslinie der reinen ZnTe-Schicht wird ein Abstand des Valenzbandmaximums zum Fermi-niveau von  $E_{VBM} = 0,39$  eV bestimmt. Mittels der Sekundärkanten der UP-Spektren (hier nicht gezeigt) wird der Verlauf der Austrittsarbeit während der ZnTe:N Deposition ermittelt (siehe Abb. 7.5 mitte). Für die CdTe-Schicht wird eine Austrittsarbeit von  $\varphi = 5,09$  eV und für die

**Abbildung 7.5:**

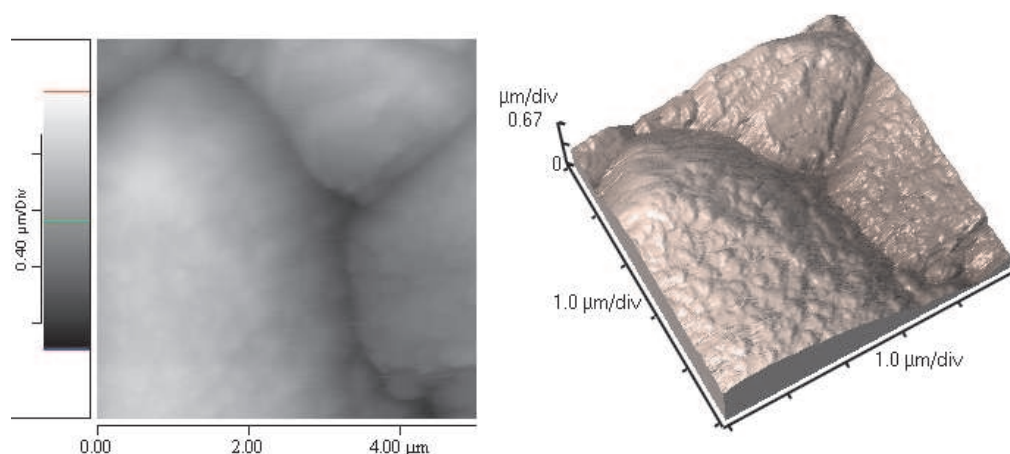
Darstellung des Verlaufs des Valenzbandmaximums (oben) und der Austrittsarbeit (mitte) sowie des prozentualen Anteils der Elemente (unten). Der Verlauf des Valenzbandmaximums wurde aus der Cd3d<sub>5/2</sub>- und Zn2p<sub>3/2</sub>-Emission bestimmt, zusätzlich ist die Differenz der berechneten Valenzbandmaxima angegeben.

ZnTe-Schicht von  $\phi=5,31$  eV bestimmt. Die Elektronenaffinitäten von  $\chi=4,39$  eV für CdTe und  $\chi=3,41$  eV für ZnTe stimmen ebenfalls gut mit der Literatur überein.

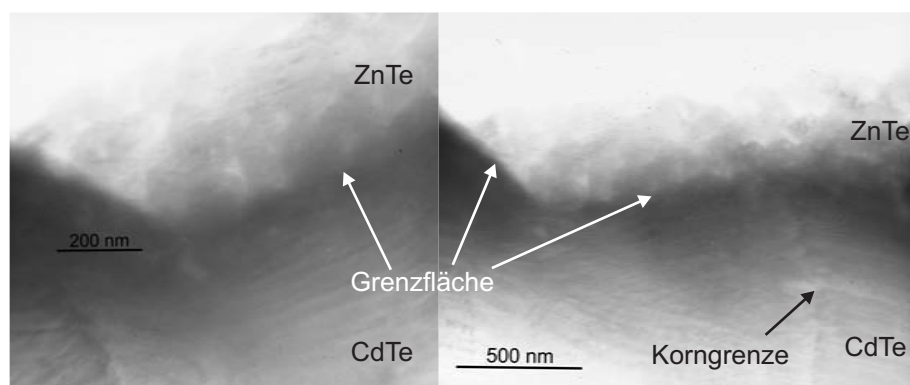
### AFM und TEM-Aufnahmen der CdTe/ZnTe-Grenzfläche

Zur Untersuchung des Wachstums von ZnTe auf CSS-CdTe wurde die Grenzfläche mittels AFM und TEM untersucht.

In Abb. 7.6 sind AFM Bilder einer CdTe-Oberfläche mit einer dünnen ZnTe-Schicht gezeigt. Dazu wurde eine ca. 10 nm dünne ZnTe-Schicht auf eine CSS-CdTe-Schicht aufgebracht. Nach der Deposition wurde die Probe bei ca. 400°C geheizt. Deutlich sind die großen ( $>3 \mu\text{m}$ ) CdTe-Körner zu erkennen. Darauf befinden sich die kleinen



**Abbildung 7.6:**  
AFM Abbildungen (2- und 3D) einer dünnen ZnTe-Schicht auf einer CdTe-Oberfläche.



**Abbildung 7.7:**  
TEM Aufnahmen der CdTe/ZnTe-Grenzfläche bei einer 48.000x (links) und 44.000x (rechts) Vergrößerung.

ZnTe-Körner. Das ZnTe scheidet sich mit einer deutlich kleineren Korngröße (ca. 100 nm) ab. Es scheint die CdTe-Oberfläche allerdings dicht zu bedecken.

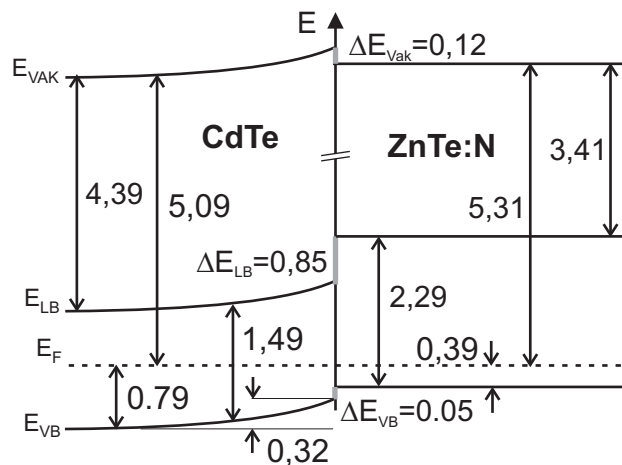
In Abb. 7.7 ist eine TEM Aufnahme der CdTe/ZnTe-Grenzfläche gezeigt. Dazu wurde auf eine CSS-CdTe-Schicht eine ca. 400 nm dicke ZnTe-Schicht bei 400°C abgeschieden. Im unteren Teil der Abbildung befindet sich die grobkörnige CdTe-Schicht. Teilweise sind in der Schicht Korngrenzen zu erkennen. Das feinkörnigere ZnTe befindet sich im oberen Teil der Bilder. Auch hier scheint sich das ZnTe gut an die Oberflächenbeschaffenheit der CdTe-Schicht anzupassen.

Beide Abbildungen deuten darauf hin, dass sich bei diesen Depositionstemperaturen das feinkörnige ZnTe gut an die CdTe-Oberfläche anpasst und dicht aufwächst. Dabei

kann allerdings nicht geklärt werden wie die elektronische Struktur an der Grenzfläche durch den starke Unterschied der Korngrößen beeinflusst wird.

### Zusammenfassung und Banddiagramm CdTe/ZnTe-Grenzfläche

Das resultierende Banddiagramm für die CdTe/ZnTe-Grenzfläche ist in Abb. 7.8 dargestellt. Die Ergebnisse von einem Valenzbandoffset von  $\Delta E_{VB}=0,05\pm0,05$  eV veran-



**Abbildung 7.8:**  
Resultierendes Banddiagramm für die CdTe/ZnTe:N-Grenzfläche. Alle Werte sind in eV angegeben [183].

lassen zu der Annahme, dass dotiertes p-ZnTe direkt auf CdTe zu der Bildung eines ohmschen Kontakts mit einem geringen Kontaktwiderstand führt. Scheinbar führt die chemische Absättigung der gebrochenen Bindungen an der CdTe/ZnTe-Grenzfläche zu einer Passivierung der CdTe-Oberfläche. Diese Passivierung verhindert wiederum ein Fermi-Level-Pinning der Oberfläche und ermöglicht eine Verschiebung des Valenzbandmaximums des CdTe in Richtung des Fermi-niveaus. Auch ist der ermittelte große Leitungsbandoffset von  $\Delta E_{LB}=0,85\pm0,05$  eV positiv für die CdTe-Solarzelle, denn er verhindert eine Rekombination von Elektronen aus dem Leitungsband am Rückkontakt. Allerdings muß bei der Verwendung von ZnTe die Gitterfehlانpassung von etwa 6% [184, 185] kompensiert werden, diese führt möglicherweise zu weiteren Defekten an der Grenzfläche und damit zu Verlusten für die CdTe-Solarzelle.

Die Nutzung von hoch dotiertem ZnTe:N in der CdTe-Solarzelle wird im nächsten Abschnitt weiter untersucht.

#### 7.1.4 Solarzellen mit ZnTe:N als Zwischenschicht

Zur Untersuchung dotierter ZnTe-Schichten als Zwischenschicht am Rückkontakt der CdTe-Solarzelle werden als Absorber Schichten der Firma ANTEC verwendet, um

**Tabelle 7.2:**  
**Präparationsbedingungen und Solarzellen-Kennwerte der ersten Charge für CdTe-Zellen mit und ohne ZnTe-Rückkontakt. Dabei steht A für einen ANTEC-Absorber und TUD für selbst hergestellte Zelle. Die gesamte Heizbehandlung nach der Aktivierung und im Vakuum an.**

Name	Zelle	Te-Schicht	Heizbehandlung insgesamt	ZnTe-Schicht	ZnTe:N-Schicht	Metall Metall	Bemerkung	$\eta$ [%]	FF [%]	$I_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{OC}$ [V]	$R_s$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$R_{sh}$ [K $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]
A	A	✓	–	–	–	Au		8,35	61,6	-19,5	0,7	–	–
B	A	✓	–	–	–	Mo		8,3	61,2	-18,23	0,74	13,1	0,2
C	A	✓	2 h, 420 °C	–	–	Au	geh. im Vak., dann geätzt +Au	3,4	39,4	-19,77	0,58	2000	0,15
D	A	–	30 min, 350 °C	–	–	Mo	geheizt im Vakuum + Mo	2,8	33,2	-17,4	0,49	38,7	0,11
E	A	–	1 h, 400 °C	–	10 nm, 350 °C	Mo	ZnTe dünn + schlecht leitfähig	2,9	33,4	-17,19	0,51	370	0,1
F	A	–	50 min, 350 °C	–	500 nm, 350 °C	Mo		4	40	-17	0,6	36,7	0,11
G	A	–	50 min, 350 °C	–	500 nm, 350 °C	Mo		4,16	41,6	-16,4	0,6	19,4	0,37
H	A	–	45 min, 350 °C	–	500 nm, 350 °C	Mo	OF sauber gesputtert	3,31	42,4	-14,8	0,53	32,6	0,14
I	A	–	15 min, 400 °C	25 nm, 400 °C	200 nm, 350 °C	Mo		<b>8,01</b>	53,8	-19,5	0,76	20,6	0,19
J	A	–	20 min, 400 °C	≈2 nm, 400 °C	300 nm, 350 °C	Mo		7,27	50,6	-19,18	0,75	49,9	0,22
K	A	–	1 h, 400 °C	25 nm, 400 °C	200 nm, 290 °C	Mo		7,22	47,9	-19,16	0,72	0	0,34
L	A	–	2 h, 350 °C	Cu 5 nm, 350 °C	200 nm, 350 °C	Mo	Cu Schicht vor ZnTe-Dep.	3,87	51	-13,3	0,57	11,5	0,58
M	A	–	+15 min, 400 °C	+25 nm, 400 °C	200 nm, 350 °C	Mo	Cu Schicht vor ZnTe-Dep.	5,63	41,5	-18	0,75	43,3	0
N	A	–	40 min, 350 °C	Cu 5 nm	200 nm, 350 °C	Mo	auf ZnTe 5 nm Cu	7,77	50,7	-20,46	0,75	15,3	0
O	A	–	30 min, 400 °C	25 nm, 400 °C	200 nm, 350 °C	Mo							
P	A	–	45 min, 350 °C	–	500 nm, 350 °C	Mo	CdTe auf 2,5 $\mu$ m geätzt	4,48	43,4	-17	0,6	31,9	3,19
Q	A	–	1 h, 420 °C	–	270 nm, 290 °C	Mo	CdTe auf 1,6 $\mu$ m geätzt	2,9	38,3	-13,3	0,57	500	0,11
R	A	–	30 min, 350 °C	–	550 nm, 350 °C	Mo	Aktiv. nach ZnTe-Dep.	5,59	45,3	-17,17	0,72	79	0
S	TUD	–	1 h, 350 °C	–	500 nm, 350 °C	Mo	nicht aktiviert	2	37,3	-10	0,54	0	0,21
	TUD	–	10 min, 300 °C	–	–	Mo	nicht aktiviert	1,83	31,2	-11,18	0,52	0	0,16



einen vergleichbaren Ausgangszustand zu gewährleisten. Die Präparation der Absorberschichten vor der Deposition des Rückkontakts und die Entfernung der oxidierten Oberfläche und Reinigung sind in Kapitel 5.4 beschrieben. Dabei wird eine möglichst saubere CdTe-Oberfläche erzeugt, die einer frisch im Vakuum präparierten Schicht entsprechen soll. In diesem Abschnitt wird über die Analyse eines Teils der hergestellten und untersuchten Zellen berichtet. Viele weitere Zellen zeigten aus ungeklärten Gründen keine Solarzelleneigenschaften (Kurzschlüsse, kein Photostrom) und sind zur Untersuchung ungeeignet.

Die Diskussion der Ergebnisse ist in zwei Abschnitte unterteilt, entsprechend den jeweils verwendeten ANTEC-Absorberschichten aus unterschiedlichen Chargen. Diese reagierten verschieden auf die Heizbehandlung und zeigten Unterschiede in der maximalen Effizienz. Proben aus der ersten Charge sind vor der ZnTe-Deposition leicht unteraktiviert, zeigen eine geringere maximale Effizienz von 8,45 % und reagieren unempfindlicher auf Heizen im Vakuum. Proben aus der zweiten Charge sind dahingegen stärker aktiviert (max. Eff.: 10,7 %). Eine nachträgliche Behandlung bei höheren Temperaturen führt jedoch fast immer zu niedrigeren Wirkungsgraden.

## 1. Charge

In Tab. 7.2 sind die Präparationsbedingungen sowie Kennwerte der untersuchten CdTe-Solarzellen der ersten Charge angegeben. Die dazugehörigen Kennlinien sind in Abb. 7.9 und 7.11 dargestellt. Der Serien-  $R_s$  und Parallelwiderstand  $R_{sh}$  wird durch das Messprogramm mit Hilfe eines einfachen Ersatzschaltbildes bestimmt. Stimmt das Ersatzschaltbild nicht mit der Realität überein, sind diese fehlerhaft. Besonders der Parallelwiderstand ist für die Auswertung nur bedingt verwendbar.

Die Zellen werden in folgende Gruppen zusammengefasst:

**A-D** Zellen ohne ZnTe-Zwischenschicht. Bei diesen Zellen wurde der metallische Rückkontakt (Au, Mo) auf die beim Ätzen entstehende Te-Schicht abgeschieden (A-C). Bei der Probe D wurde die Te-Schicht vor der Metallabscheidung durch Heizen entfernt. Die Zellen A-D dienen zum Vergleich mit den Zellen mit ZnTe-Schicht. *Kennlinie Abb. 7.9 a).*

**E-H** Zellen mit ZnTe:N-Zwischenschicht. Der Wirkungsgrad ist gering, die ZnTe:N-Schichten sind teilweise zu dick und die Proben möglicherweise zu stark geheizt worden. *Kennlinie Abb. 7.9 b).*

**I-K** Zellen mit einer ZnTe/ZnTe:N-Schichtkombination. Diese Zellen zeigen einen guten Wirkungsgrad. *Kennlinie Abb. 7.10 a).*

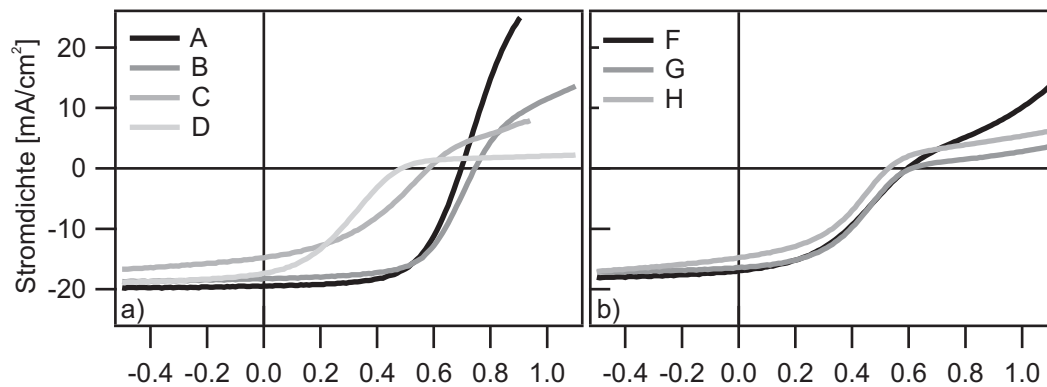
**L-N** Zellen bei denen zur Verbesserung des Wirkungsgrads Kupfer eingebracht wur-

de. Kennlinie Abb. 7.10 b).

**O,P** Bei diesen Zellen wurde die Dicke der CdTe-Schicht mittels Br-Methanol auf eine Dicke von 2,5 und 1,6  $\mu\text{m}$  geätzt. Eine dünnere CdTe-Schicht soll eine Realisierung der p-i-n-Diode ermöglichen. Kennlinie Abb. 7.11 a).

**Q** Diese Zelle wurde nach der ZnTe:N-Deposition aktiviert. Dadurch soll eine Passivierung möglicher Defekte an der CdTe/ZnTe-Grenzfläche erreicht werden. Kennlinie Abb. 7.11 a).

**R,S** Hierzu wurden selbst hergestellte CdTe-Zellen verwendet. Diese Zellen sind nicht aktiviert. Bei der Untersuchung dieser Zellen ist nicht der Wirkungsgrad ausschlaggebend, sondern die Form der Kennlinie (roll-over?  $\Rightarrow$  dies weist auf einen schlechten Rückkontakt hin). Kennlinie Abb. 7.11 b).



**Abbildung 7.9:**  
Solarzellenkennlinien der Zellen A-H. Dabei sind in a) Zellen ohne und in b) mit ZnTe-Zwischenschicht gezeigt.

### Solarzellen A-D

In Abb. 7.9 a) sind die IU-Kennlinien der Zellen ohne ZnTe-Schicht dargestellt. Bei Zelle A und B wurde der metallische Rückkontakt (Au bzw. Mo) auf die NP-geätzte CdTe-Oberfläche aufgebracht. Diese Zellen wurden keiner weiteren thermischen Behandlung unterzogen. Die Kennwerte sind nahezu identisch. Der leichte roll-over von Zelle B ist vermutlich auf eine unterschiedliche Dicke der Te-Schicht zurückzuführen. Um den Einfluss der Heizbehandlung im Vakuum auf die Zelle zu untersuchen wurde Zelle C bei 420 °C für 2 h geheizt. Deutlich ist eine Verschlechterung der Wirkungsweise der Zelle in der Kennlinie und in den Kennwerten zu erkennen. Sie zeigt einen deutlichen Verlust im Füllfaktor sowie in der offenen Klemmspannung und im Kurzschlussstrom. Durch die Heizbehandlung ist offenbar der pn-Kontakt „zerstört“ worden. Einige weitere Zellen wurden ebenfalls einer zu intensiven Heizbehandlung un-

terzogen und sind damit vermutlich „überaktiviert“. Eine Überaktivierung ist demzufolge ab einer Heiztemperatur von über 400 °C oder langen Heizzeiten zu erwarten.

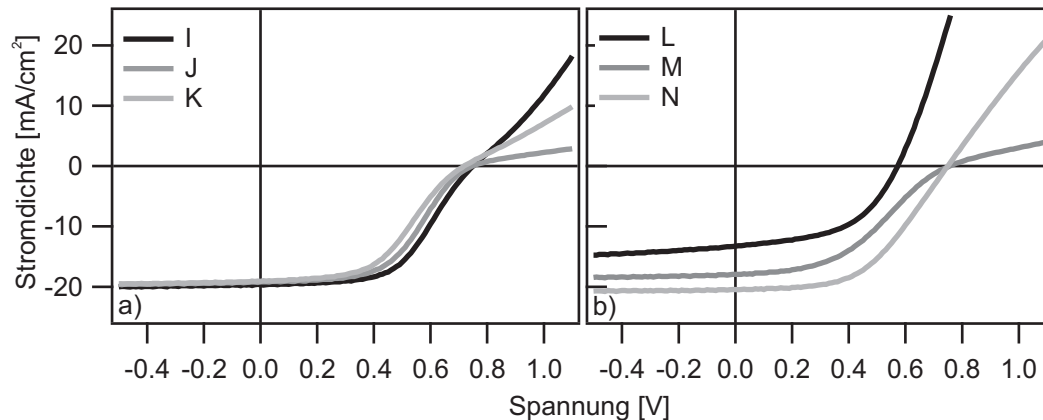
Bei Zelle D wurde die Te-Schicht durch Heizen im Vakuum entfernt und Mo direkt auf die CdTe-Oberfläche aufgebracht. Wie erwartet zeigt diese Zelle durch ihren schlechten Rückkontakt einen starken roll-over und einen geringen Wirkungsgrad.

### Solarzellen E-H

In Abb. 7.9 b) sind Kennlinien von Zellen mit einer ZnTe:N-Zwischenschicht dargestellt. Sie zeigen alle einen geringen Wirkungsgrad. Die ZnTe:N-Schichten sind vermutlich zu dick oder die Leitfähigkeit zu gering. Zelle F und G wurden identisch präpariert und in ihrer Wirkungsweise unterscheiden sie sich nur geringfügig. Beide Zellen zeigen eine leichte Tendenz zu einem roll-over. Vermutlich ist die ZnTe-Schicht mit 500 nm zu dick. Das zeigt auch der erhöhte Serienwiderstand und der geringe Kurzschlussstrom. Allerdings ist die offene Klemmspannung gegenüber Zelle D ohne ZnTe-Schicht ( $U_{OC}=0,5$  V) erhöht auf  $U_{OC}=0,6$  V. Bei Zelle H wurde die CdTe-Oberfläche durch Sputtern mit Ar-Ionen von Kohlenstoff und Oxiden befreit. Mittels der PES ist allerdings deutlich mehr Sauerstoff auf den gesputterten als auf den geätzten und geheizten CdTe-Oberflächen zu erkennen. Vermutlich bilden sich entlang der Korngrenzen Oxide, die durch die NP-Ätze teilweise entfernt werden, beim Sputtern dagegen nicht. Die Abscheidung des ZnTe/Mo-Rückkontakts erfolgte bei Probe H identisch zu Zelle F und G. Die Zelle zeigt aber einen geringeren Wirkungsgrad und eine geringere offene Klemmspannung ( $U_{OC}=0,51$  eV). Vermutlich wird die CdTe-Oberfläche durch das Sputtern durchmischt und/oder „zerstört“ und wird auch durch die spätere Heizbehandlung nicht wieder hergestellt. Damit kann die geringe offene Klemmspannung bei Probe H durch ein Pinning des Fermi-niveaus im CdTe erklärt werden. Das Fermi-niveau lässt sich bei der gesputterten Oberfläche im Gegensatz zu den in-situ abgeschiedenen bzw. der geätzten und geheizten CdTe-Oberfläche durch die Kontaktbildung mit ZnTe:N offenbar nicht an das Valenzbandmaximum schieben. Dies führt zu einem schlechten Rückkontakt und Wirkungsgrad. Möglicherweise beeinflusst das Ätzen der CdTe-Oberfläche die Zelle nicht nur durch die Ausbildung einer Te-Schicht sondern hat noch weitere wichtige Auswirkungen auf die Zelle wie z.B. die Reduktion von Defekten. Dieser Aspekt kann hier nicht weiter geklärt werden.

### Solarzellen I-K

In Abb. 7.10 a) sind die Kennlinien von Zellen mit einem ZnTe/ZnTe:N-Schichtsystem und guten Wirkungsgraden gezeigt. Vor der Deposition einer hochleitfähigen ZnTe:N-Schicht erfolgt die Abscheidung einer dünnen undotierten ZnTe-Schicht. Diese isolierende ZnTe-Schicht soll Verluste durch Überschlüge verhindern. Die ZnTe:N-Schichten



**Abbildung 7.10:**

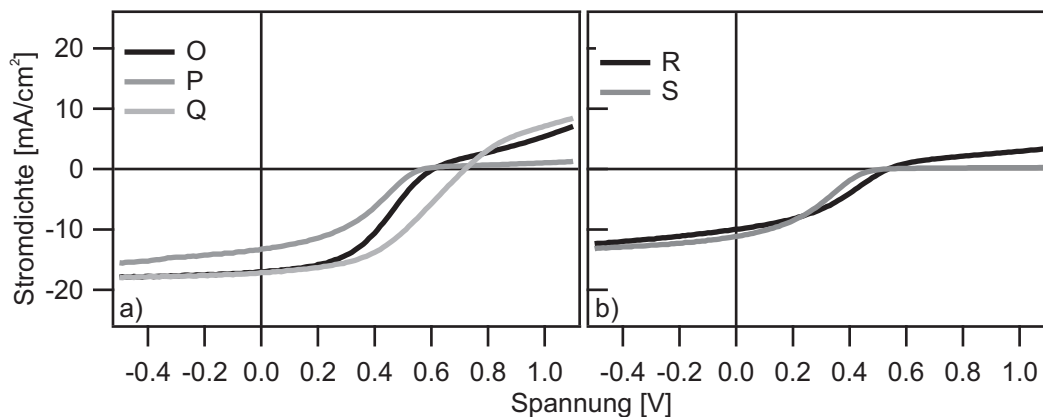
Solarzellenkennlinien der Zellen I-N. Dabei sind in a) gute Zellen mit einem ZnTe/ZnTe:N-Schichtsystem und in d) kupferhaltige Zellen gezeigt.

sind dünner im Vergleich zu den Zellen E-H. Die offene Klemmspannung dieser Zellen ist hoch, bei I und J sogar höher als bei den Zellen ganz ohne ZnTe-Schicht. Die Deposition der undotierten ZnTe-Schichten erfolgte bei sehr hohen Temperaturen und mit einer sehr geringen Rate. Der roll-over ist deutlich weniger ausgeprägt. Durch die Abscheidebedingungen der ZnTe-Schicht könnte eine Durchmischung der CdTe/ZnTe-Grenzfläche ermöglicht werden, welche eine Reduktion der Defektdichte an dieser Grenzfläche zur Folge haben kann. Die hohe offene Klemmspannung bestätigt diese Vermutung. Allerdings zeigen die Kennlinien der Zellen nur einen geringen Anstieg des Stroms gegenüber der Zellen ohne ZnTe-Schicht und keinen scharfen Knick (siehe Kap. 3.2.4), was einen geringen Füllfaktor zur Folge hat. Dies deutet auf einen erhöhten Serienwiderstand hin. Dieser könnte durch die undotierte ZnTe-Zwischenschicht verursacht worden sein.

### Solarzellen L-N

In Abb. 7.10 b) sind Zellen mit ZnTe und einer zusätzlichen Cu-Schicht im Rückkontakt dargestellt. Die Schichtdicken der Cu-Schicht betragen 5 bzw. 25 nm (siehe Tab. 7.2). Die Deposition der Cu-Schicht erfolgte vor bzw. nach der ZnTe-Abscheidung. Die Zellen zeigen teilweise eine weitere Reduktion des roll-overs gegenüber Zellen mit ZnTe- und ohne Cu-Schichten. Bei Zelle L und M wurde die Cu-Schicht vor der ZnTe-Schicht aufgebracht. Zelle L wurde nach der Cu-Deposition lange und bei hoher Temperatur geheizt<sup>1</sup>. Das Kupfer ist vermutlich bis in die CdS-Schicht diffundiert und bildet dort Komplexe, welche die Dotierung verändern sowie tiefe Störstellen,

<sup>1</sup>über 400°C; das Heizen geschieht durch Strahlungslampen und bei „offenen Klemmen“, was sich besonders negativ auswirkt; siehe Kap. 4.2.1.



**Abbildung 7.11:**  
Solarzellenkennlinien von Zellen mit a) dünnen CdTe- und b) und eigener CdTe-Absorberschichten. Die Zellen in b) sind aus eigener Herstellung und nicht aktiviert. Bei der Kennlinie Q wurde die Zelle nach der ZnTe-Deposition aktiviert.

die Rekombinationszentren darstellen (siehe Kap. 4.2.1). Damit wird die Wirkungsweise der Zelle verringert. Die offene Klemmspannung, der Kurzschlussstrom und der Füllfaktor sind deutlich reduziert. Bei Zelle N wurde das Kupfer auf ein ZnTe:N/ZnTe-Schichtsystem aufgebracht. Die ZnTe-Deposition erfolgte ähnlich zu Zelle I. Die Kennlinie zeigt keinen roll-over, allerdings auch keine Reduktion des Serienwiderstands. Das Kupfer verbessert möglicherweise den ZnTe:N/Metall-Kontakt (Reduktion des roll-overs), aber führt zu keiner Verringerung des Serienwiderstands durch eine weitere Dotierung der Materialien.

### Solarzellen O,P

In Abb. 7.11 a) sind die Kennlinien von Zellen mit dünner CdTe-Absorberschicht (O, P) dargestellt. Vor der ZnTe-Deposition wurden diese Schichten mittels einer Brommethanol-Lösung auf eine Dicke von etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  geätzt. Die Schichten wurden daraufhin mit deionisiertem Wasser gereinigt und wie gewohnt mit einer NP-Ätze geätzt und ins Vakuum eingeschleust. Zellen O und P haben eine ca.  $2,5$  bzw.  $1,6\text{ }\mu\text{m}$  dicke CdTe-Absorberschicht und eine  $500$  bzw.  $270\text{ nm}$  dicke ZnTe-Schicht. Beide Kennlinien zeigen einen roll-over und eine geringe offene Klemmspannung. Zelle P ist durch ihre Heizbehandlung ( $420^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ h}$ ) bestimmt überaktiviert. Die Zelle O zeigt ein besseres Leistungsverhalten, möglicherweise verhindert die etwas dickere CdTe- und ZnTe-Schicht einen Verlust durch Kurzschlüsse. Für die Verwendung von dünnen CdTe-Schichten ( $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ ) ist die Deposition einer dichten und pin-hole-freien Schicht nötig, was in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung untersucht wird. Da sich der Ätzprozess bei einer weniger dichten CdTe-Schicht besonders nachteilig auswirkt, ist die Verwendung von ZnTe und ein ätzfreier Prozess vorteilhaft.

### Solarzellen Q

Die Kennlinie Q in Abb. 7.11 a) gehört zu einer Zelle, welche nach der ZnTe-Deposition aktiviert wurde. Nach der Aktivierung wurde die oxidierte ZnTe-Oberfläche durch Sputtern gereinigt. Es ist bekannt, dass die Aktivierung zu einer Durchmischung der CdS/CdTe-Grenzfläche und damit zur Reduktion von Grenzflächenzuständen führt [70, 74, 80]. Durch die Aktivierung nach der ZnTe-Deposition könnte die CdTe/ZnTe-Grenzfläche ebenso verbessert werden. Die Zelle zeigt zwar immer noch eine ausreichend hohe Spannung ( $U_{OC}=0,72\text{ V}$ ), allerdings zeigt die Kennlinie einen geringen Füllfaktor. Ein roll-over ist vorhanden, aber erst bei höheren Spannungen (die IU-Kennlinie knickt erst bei höherer Spannung und größerem Strom ab). Dies und die relativ hohe Spannung weisen auf einen guten Rückkontakt hin. Der verringerte Füllfaktor weist möglicherweise auf eine unzureichende Aktivierung des CdS/CdTe-Kontakts durch die zusätzliche ZnTe-Schicht hin und die Aktivierungsparameter müssen angepasst werden.

### Solarzellen R,S

In Abb. 7.11 b) sind die Kennlinien von Solarzellen dargestellt, deren CdS- und CdTe-Schichten im Daisy-Sol hergestellt wurden. Diese Zellen wurden nicht aktiviert und damit ist ihre Leistungsfähigkeit nur gering. Bei Zelle R wurde vor der Metalldeposition im Gegensatz zu Zelle S eine ZnTe:N-Schicht abgeschieden. Trotz geringem Wirkungsgrad ist ein verbessertes Rückkontaktverhalten mit der ZnTe-Zwischenschicht zu erkennen.

## 2. Charge

Die zweite Charge von Antec-Absorberschichten unterscheidet sich deutlich von der ersten. So konnte eine maximale Effizienz von 10,7 % erreicht werden. Diese Schichten reagieren nach der Aktivierung sehr empfindlich auf eine weitere Heizbehandlung. Die Schichten verfärben sich dabei und zeigen einen hohen Oxidanteil auf der Oberfläche. Außerdem sinkt der Wirkungsgrad. Desweiteren enthalten die Molybdän-Rückkontakte vermutlich Kupfer, da während des Sputterprozesses Kupferteile freilagen. Es wurden Zellen ohne ZnTe- (T, U) und mit ZnTe-Schicht (V, W) untersucht.

In Tab. 7.3 und 7.4 sind die Präparationsparameter sowie Kennwerte der untersuchten Solarzellen dargestellt. Die dazugehörigen Kennlinien sind in Abb. 7.12 gezeigt.

### Solarzellen T, U

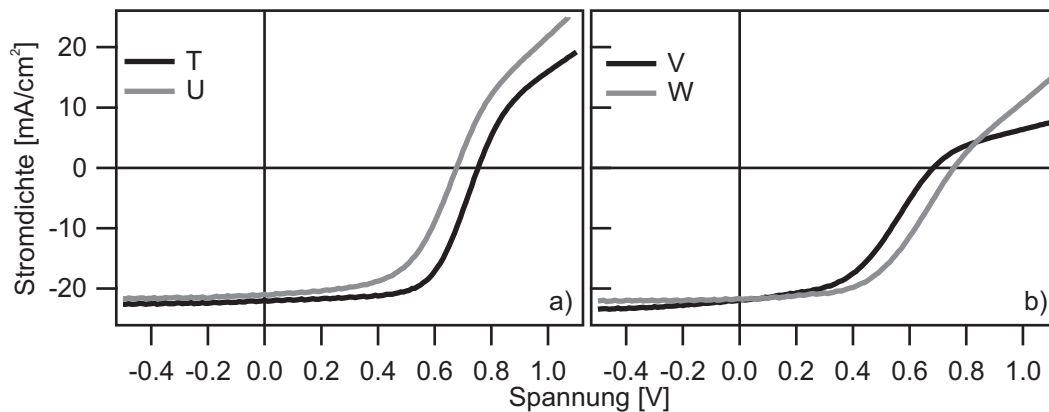
Zelle T unterscheidet sich von Zelle U durch eine Heizbehandlung im Vakuum. Dabei nimmt der Wirkungsgrad schon bei einer Heizzeit von nur 20 min bei 360°C deutlich ab. Es verringert sich die offene Klemmspannung sowie der Füllfaktor. Deutlich ist eine Veränderung der Form der Kennlinie erkennbar.

**Tabelle 7.3: Präparationsbedingungen der zweiten Charge.**

Name	Zelle	Te-Schicht	Heizbehandl. insges.	ZnTe:N-Schicht	Metall
T	A	✓	–	–	Au
U	A	✓	20 min, 360	–	Au
V	A		30 min, 360 °C	25 nm, 360 °C	Mo
W	A		40 min, 360 °C	50 nm, 360 °C	Mo

**Tabelle 7.4: Kennwerte der zweiten Charge.**

Name	$\eta$ [%]	FF [%]	$I_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{OC}$ [V]	$R_s$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$R_{sh}$ [K $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]
T	10,67	63,5	22	0,75	0	0
U	8,14	57,4	21	0,68	7,6	0
V	7,06	47,2	21,9	0,68	6,5	0,15
W	8,52	52	21,7	0,76	18,7	0



**Abbildung 7.12:** Solarzellenkennlinien der Zellen T-W. Dabei sind in a) Zellen ohne ZnTe-Zwischenschicht und in b) Zellen mit ZnTe-Schicht gezeigt.

### Solarzellen V, W

Bei den Zellen V und W ist zu beachten, dass sie bei der ZnTe:N-Deposition eine Heizbehandlung ähnlich zu Zelle U erfahren haben und vermutlich ebenso überaktiviert sind. Allerdings ist zusätzlich bei beiden Kennlinien ein Anstieg des Serienwiderstands zu erkennen (geringerer Anstieg der Kennlinie, Knick verschiebt sich nach links). Dies weist vermutlich auf eine unzureichende Leitfähigkeit der ZnTe:N-Schichten hin, welche auch durch den Kupfergehalt im Rückkontakt nicht verbessert

werden kann. Möglicherweise hat die oxidierte CdTe-Oberfläche nach dem Heizen einen negativen Einfluss auf den Serienwiderstand. Die Solarzelle V hat vermutlich Kurzschlüsse (Strom erreicht keinen Sättigungswert bei fallender Spannung). Vorzuheben ist allerdings, dass durch die ZnTe:N-Schicht die Spannung erhalten bzw. erhöht werden konnte (Zelle W).

### Zusammenfassung der Ergebnisse der Solarzellenkennlinien

Die Verwendung von ZnTe:N als Zwischenschicht im Rückkontakt zeigt vielversprechende Ergebnisse. So konnte eine kupferfreie CdTe-Solarzelle ohne Te-Zwischenschicht mit einer Effizienz von 8 % hergestellt werden. Weiterhin erhöht sich im Allgemeinen die offene Klemmspannung  $U_{OC}$  bei der Verwendung von ZnTe:N im Rückkontakt.

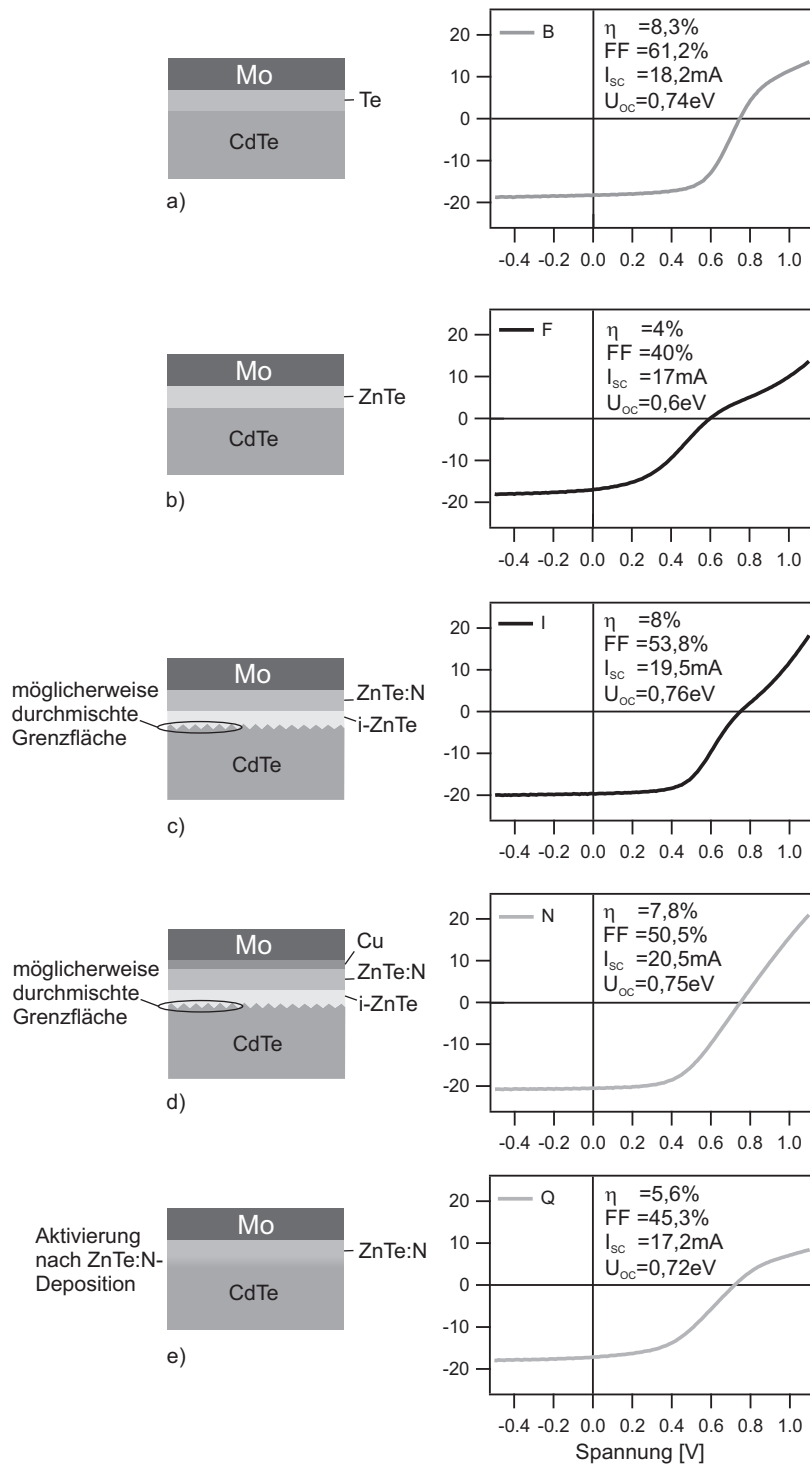
Bei der Herstellung und Untersuchung von Zellen mit ZnTe:N-Schichten konnten verschiedene Erkenntnisse gewonnen werden. So wurde erkannt, dass das weitere Heizen der Solarzelle nach der Aktivierung meist zu einer Verschlechterung der Zelle führt. Die Abscheidung des ZnTe-Rückkontakts und die damit einhergehende Heizbehandlung führt scheinbar zu einer „Überaktivierung“. Folglich muß die Aktivierung an diesen Aufdamfschritt angepasst werden, z.B. durch eine Reduktion der vorherigen Aktivierung. Die vollständige Aktivierung kann dann z.B. während der ZnTe-Deposition stattfinden.

In Abb. 7.13 ist der schematische Aufbau des Rückkontakts verschiedener untersuchter CdTe-Solarzellen dargestellt. Weiterhin sind die Kennlinien und Kennwerte angegeben.

Durch die Verwendung von ZnTe:N im Rückkontakt kann meist ein leichter roll-over in der IU-Kennlinie beobachtet werden, der auf eine Barriere am Rückkontakt hinweist. Laut einem Modell von Roussillon et al. [55] hängt die Form des roll-overs von der Barrierenhöhe und der Größe eines Parallelwiderstands ab (siehe Abschnitt 3.2.5). Die Größe der Barriere bestimmt dabei die Spannung bei der der roll-over auftritt und die Größe des Parallelwiderstands wie stark die Kennlinie abknickt. Ist der Parallelwiderstand klein, knickt die Kennlinie nur wenig ab ((siehe Abb. 7.13 b) und c)). Der Parallelwiderstand zur Diode am Rückkontakt  $R_P^R$  (siehe Abschnitt 3.2.5) beschreibt Pfade, bei denen die Barriere geringer ist. Bei Zellen mit einer ZnTe-Schicht im Rückkontakt ist der Parallelwiderstand vermutlich gering und es existieren verschiedene Pfade mit unterschiedlicher Barriere. Dabei ist nicht klar, welcher Art die Barriere am Rückkontakt ist, die den roll-over bewirkt. Die Barriere an der



## 7.1 ZnTe als Rückkontakt für die CdTe-Solarzelle



**Abbildung 7.13:**  
Schematischer Aufbau des Rückkontakts verschiedener untersuchter CdTe-Solarzellen. Zusätzlich sind die Kennlinien und Kennwerte der Zellen angegeben.

CdTe/ZnTe-Grenzfläche ist zu klein, um einen roll-over zu bewirken. Möglicherweise spielen Effekte durch die Prozessierung (Ätzen und Heizen, oxidierte Oberfläche) oder Defekte durch die Gitterfehlانpassung der Materialien eine Rolle. Eigenschaften der Grenzfläche wie die Rauigkeit der CdTe-Oberfläche und der große Korngrößenunterschied der beiden Materialien können sich ebenso negativ auf die Grenzfläche auswirken. Möglich ist auch, dass die ZnTe:N-Schichten unzureichend dotiert sind und kein Tunnelkontakt an der ZnTe:N/Metall-Grenzfläche entsteht.

Durch die Verwendung einer intrinsischen i-ZnTe-Schicht und der Deposition bei sehr hohen Temperaturen kann der Parallelwiderstand scheinbar verringert werden und der roll-over wird reduziert (Zelle I, siehe Abb. 7.13 c)). Dies unterstützt die Vermutung, dass der roll-over durch Defekte an der CdTe/ZnTe-Grenzfläche bewirkt wird. Werden diese durch eine mögliche Durchmischung der CdTe/ZnTe-Grenzfläche bei erhöhter Depositionstemperatur reduziert, entstehen vermehrt Transportpfade mit einer geringeren Barriere. Scheinbar spielt die Prozessierung der CdTe/ZnTe-Grenzfläche eine große Rolle und muss weiter untersucht und verbessert werden. Möglicherweise muss die Grenzfläche ebenso wie die CdS/CdTe-Grenzfläche aktiviert werden. Erste Versuche mit einer Aktivierung der CdTe/ZnTe-Grenzfläche (Zelle Q, siehe Abb. 7.13 e)) zeigen, dass sich der roll-over zu einer höheren Spannung verschiebt.

In den Kennlinien mit zusätzlicher ZnTe-Schicht ist ein Anstieg des Serienwiderstands zu erkennen (Vergleiche Abb. 7.13 a) mit b)-e)). Dabei ist nicht klar, ob die Leitfähigkeit der ZnTe:N-Schichten zu gering ist, oder Grenzflächeneigenschaften diese Erhöhung des Serienwiderstands verursachen. Möglicherweise verbessern dünnere CdTe-Schichten diesen Umstand, denn es ist zu erwarten, dass der Widerstand der CdTe-Schicht wesentlich höher als der der ZnTe-Schicht ist.

Die Verwendung von Cu führt im Allgemeinen zu einer Reduktion des roll-overs und zur Erhöhung des Kurzschlussstroms  $I_{SC}$  (Zelle N und W, siehe Abb. 7.13 d)). Dies deutet auf eine Verringerung der Barriere und des Widerstands hin. Der erhöhte Serienwiderstand ändert sich nicht (Vergleich Abb. 7.13 a) und d)).

Der Einfluß der Vorbehandlung der Proben mit NP-Ätze und Heizen ist ebenfalls nicht geklärt. Teilweise zeigen die im Vakuum geheizten Proben eine deutliche Verfärbung und Oxidbildung an der CdTe-Oberfläche. Möglicherweise ist diese Oberfläche für die erhöhte Barriere und für den leichten roll-over verantwortlich.

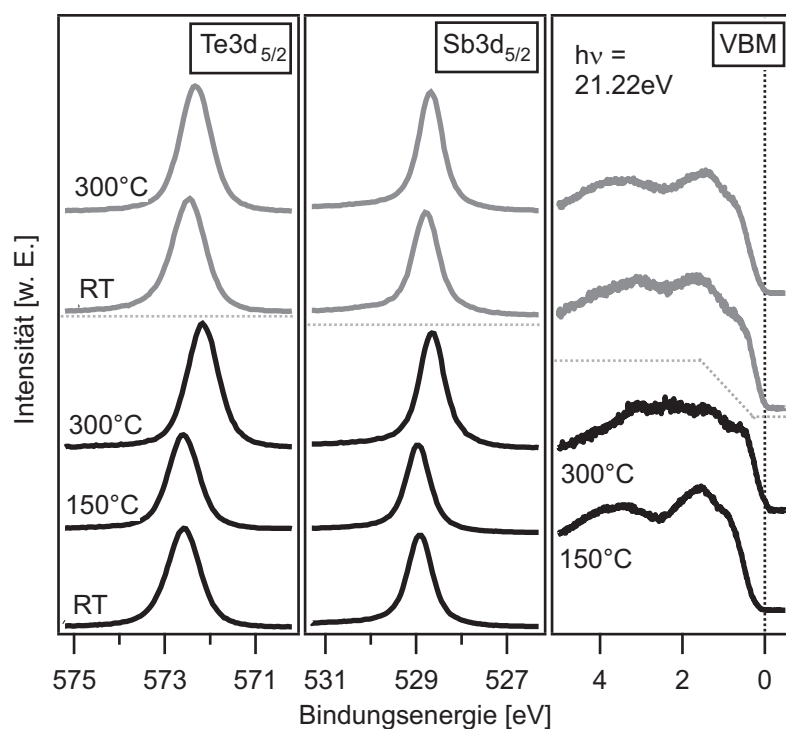
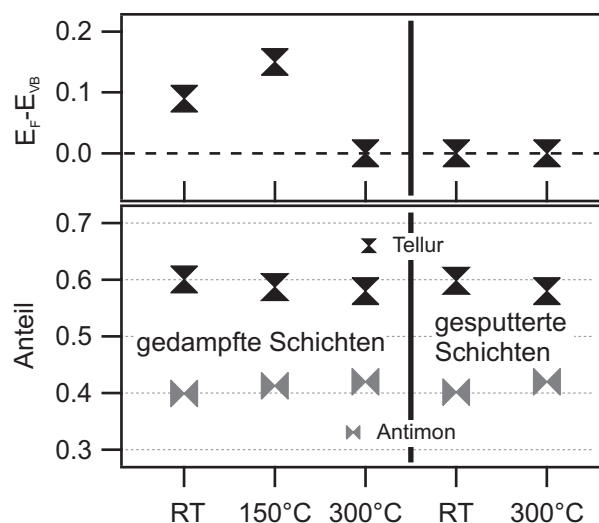
## 7.2 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ als Rückkontakt für die CdTe-Solarzelle

Eine Übersicht der Verwendung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in CdTe-Solarzellen ist in Kap. 4.2.3 gegeben. Romeo et al. haben mit gesputterten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten direkt auf CdTe eine Effizienz von 14,6% erreicht [149] und damit einen trockenen, stabilen und kupferfreien Rückkontakt hergestellt. Trotz zahlreicher Studien [149, 186] ist die Bedeutung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  für die Rückkontaktbildung nicht geklärt. Romeo et al. nehmen an, dass die Depositionsart ein wichtiger Faktor ist und dass das Sputtern von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  die Dotierung von CdTe mit Sb durch hoch energetische Ionen begünstigt. Zahlreiche Studien sowie thermodynamische Abschätzungen zeigen, dass ein  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Mo}$ -Rückkontakt ein stabiler Kontakt für die CdTe-Solarzelle darstellt [151–153]. Die Grenzfläche von CdTe zu aufgedampften  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten als auch die von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zu verschiedenen Metallen wurden in Hinblick auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften mittels XPS bereits früher in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung untersucht [93]. Dabei wurde ein Valenzbandoffset an der CdTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzfläche von  $\Delta E_{\text{VB}}=0,72\text{eV}$  ermittelt. In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften gesputterter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten, wie die Zusammensetzung und strukturellen Eigenschaften mittels Photoelektronenspektroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht und mit gedampften  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten verglichen. Weiterhin wurde der Einfluß der Depositionsmethode auf die CdTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzfläche analysiert.

### 7.2.1 Vergleich von gedampften zu gesputterten $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten

Um den Einfluß der Depositionsmethode zu erkennen, wurden zunächst die Ergebnisse gesputterter Schichten mit denen gedampfter Schichten verglichen. Die untersuchten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten wurden bei  $T=\text{RT}$ ,  $150^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  aufgedampft und bei  $T=\text{RT}$  und  $300^\circ\text{C}$  gesputtert. Die aus den XP-Spektren mit Hilfe von Sensitivitätsfaktoren [167] ermittelten Zusammensetzung schwankt dabei zwischen einem Antimonanteil von 40-42%. Bei einer höheren Depositionstemperatur wurde jeweils ein leicht höherer Anteil von Antimon (42%) bestimmt (siehe Abb. 7.14). Erwartet wird eine Zusammensetzung von 40:60. Im Rahmen des Fehlers können also sowohl durch Aufdampfen als auch durch Sputtern stöchiometrische Schichten hergestellt werden. In Abb. 7.15 sind die PE-Spektren der aufgedampften und gesputterten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten dargestellt. Bei den bei Raumtemperatur deponierten Schichten ist in der  $\text{Te}3d_{5/2}$ -Emission eine kleine Schulter bei höheren Bindungsenergien zu erkennen, die auf elementares Tellur hinweist. Sie ist bei einer Substrattemperatur von  $150^\circ\text{C}$  nicht mehr vorhanden. Die Form der  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission dagegen zeigt bei allen

**Abbildung 7.14:**  
Darstellung der mittels XPS bestimmten Anteile von Antimon und Tellur der verschieden hergestellten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten (unten), sowie die Lage des Valenzbandmaximums (oben).



**Abbildung 7.15:**  
PE-Spektren der aufgedampften (schwarz) und gesputterten (grau)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten.

Spektren keinen Unterschied. Es wurde eine geringere Bindungsenergie der  $\text{Te}3d_{5/2}$ - und  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emissionen bei der bei  $T=300^\circ\text{C}$  abgeschiedenen sowie bei den gesputterten Schichten ermittelt. Dies ist auf eine höhere Dotierung und damit einen geringeren Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum zurückzuführen. Der Abstand des Valenzbandmaximum zum Fermi-niveau beträgt bei den bei niedriger

Substrattemperatur aufgedampften  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten ca. 0,1 eV (siehe Abb. 7.14). Bei höherer Temperatur und bei den gesputterten Schichten liegt das Valenzbandmaximum am Fermi-niveau. Bei den bei  $T=300^\circ\text{C}$  aufgedampften Schichten liegt das Valenzbandmaximum sogar über dem Fermi-niveau. Bei diesen Proben ist in den mit XPS und UPS gemessene Valenzbandmaxima eine Fermikante erkennbar. Die Energiedifferenzen der  $\text{Te}3d_{5/2}$ - und  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission bis zum Valenzbandmaximum wurden mit Hilfe mehrerer polykristalliner Proben bestimmt. Es wurden folgende Werte ermittelt:  $E_{\text{Sb}3d_{5/2}}^{\text{VBM}}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)=528,81\pm0,05\text{ eV}$ ,  $E_{\text{Te}3d_{5/2}}^{\text{VBM}}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)=572,47\pm0,05\text{ eV}$ . Unterschiede in der Form der verschiedenen Emissionen der gesputterten im Vergleich zu den gedampften Schichten konnten nicht festgestellt werden. Die Valenzbänder der bei Raumtemperatur und erhöhter Temperatur abgeschiedenen Schichten zeigen keine signifikanten Unterschiede. Bei der bei  $300^\circ\text{C}$  gedampften Schicht handelt es sich um eine sehr dünne  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht auf CdTe. Die Form des Valenzbands unterscheidet sich aus diesem Grund deutlich von den anderen.

In Abb. 7.16 sind Röntgendiffraktogramme gesputterter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten dargestellt. Diese Schichten wurden bei Raumtemperatur und bei  $120^\circ\text{C}$  abgeschieden. Zusätzlich sind in den Abbildungen die Reflexpositionen bekannter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Phasen aus der ICDD-Datenbank dargestellt. Wie schon Abken et al. berichteten [151, 154] wandelt sich  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bei  $80^\circ\text{C}$  von einer teils amorphen, metastabilen Phase (15-41,  $\beta$  Sb-Te) in die rhomboedrische Hochtemperaturphase  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (15-874, Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ) um. Diese Phasen besitzen die gleiche Stöchiometrie, weichen aber kristallographisch voneinander ab [154, 157]. Die gleichen Phasen und das gleiche Verhalten konnte auch bei gedampften  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten beobachtet werden (hier nicht dargestellt). In dem Diffraktogramm der bei  $T=120^\circ\text{C}$  hergestellten Schicht ist keine weitere Phase als die rhomboedrische  $R\bar{3}m$  Phase von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zu erkennen. Die Schicht ist nahezu untexturiert, möglicherweise ist eine leichte Vorzugsorientierung in (015) Richtung zu erkennen.

Weiterhin wurde aus einer bei  $300^\circ\text{C}$  gesputterten Schicht ein Pulver gemahlen und in Transmission gemessen (siehe Abb. 7.17). Durch diese Geometrie wird der Effekt einer möglichen Vorzugsorientierung der Schicht minimiert. Die Strukturparameter wurden anhand des gemessenen Diffraktogramms mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert. Es ist keine weitere Phase in dem Diffraktogramm zu erkennen.

Anhand der gewonnenen Daten können die Gitterparameter der hexagonalen Einheitszelle der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht bestimmt werden:

$$a=4,2742(2)\text{ \AA}, c=30,5520(15)\text{ \AA}.$$

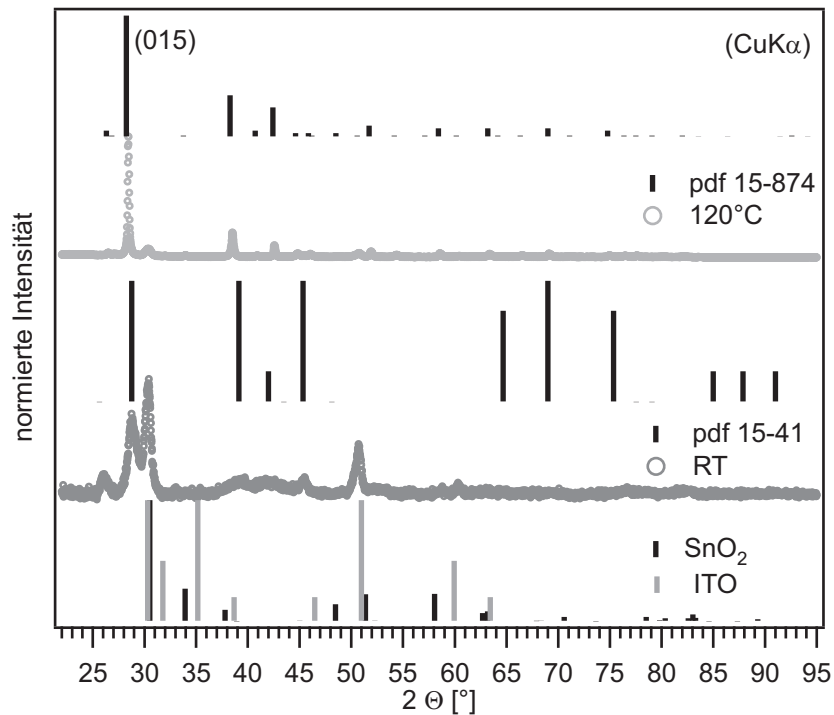


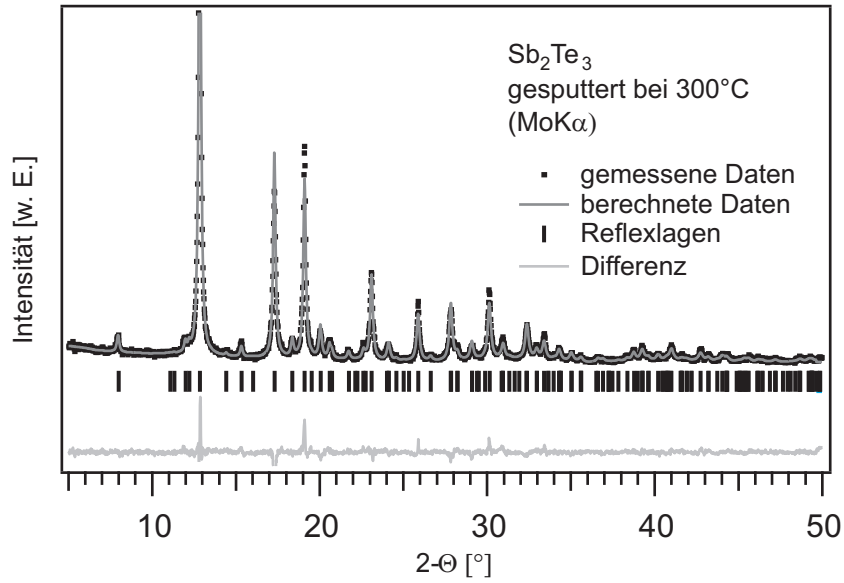
Abbildung 7.16:

Diffraktogramme gesputterter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten bei einer Substrattemperatur von RT und 120°C. Zusätzlich sind die Reflexpositionen der (HT)- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Phase (15-874) und der metastabilen (LT)-Phase (15-41) dargestellt. Einige Reflexe in den Diffraktogrammen stammen vom mit ITO und  $\text{SnO}_2$  beschichteten Glassubstrat, deswegen sind diese Reflexlagen ebenfalls dargestellt.

### 7.2.2 Die CdTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzfläche

In der Modulfertigung von ANTEC wird das  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mittels Sputtern bei einer Substrattemperatur um 300 °C auf eine zuvor NP-geätzte Oberfläche abgeschieden. In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften der bei Raumtemperatur und bei 300 °C abgeschiedenen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten auf CSS-CdTe Substraten untersucht. Wie schon erwähnt vermuten Romeo et al, dass die Depositionsart ein wichtiger Faktor ist und dass das Sputtern von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  die Dotierung von CdTe durch hoch energetische Ionen begünstigt [149, 150]. Desweiteren zeichnen sich bei einer Substrattemperatur von 300 °C gesputterte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten durch große Körner aus [154, 157]. Dies führt zu einer Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit und damit der Leitfähigkeit gegenüber bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten [154, 157]. Aufgrund der ähnlichen Bildungsenthalpien von CdTe ( $\Delta H_f^0 = -24,1$  kcal/mol) und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $\Delta H_f^0 = -13,5$  kcal/mol) [151] sind keine Reaktionen an der Grenzfläche zu erwarten.

In beiden Experimenten wurde der Abstand vom Target zu Probe während der De-



**Abbildung 7.17:** Diffraktogramm einer gesputterter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten bei einer Substrattemperatur  $300^\circ\text{C}$  gemessen in Transmission. Aus der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht wurde dazu ein Pulver gemahlen. Ebenfalls dargestellt ist das berechnete Diffraktogramm, die Differenz sowie die Reflexlagen.

position möglichst gering gehalten. Um die Sputterrate für kleine Depositionsschritte klein zu halten, wurde die Leistung gering und der Druck in der Depositionskammer relativ hoch eingestellt. Die Sputterparameter betrugen dabei 10 W,  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar bei Raumtemperatur und 5 W und  $12 \cdot 10^{-3}$  mbar bei  $300^\circ\text{C}$ .

### PES-Studien der CdTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzfläche

In Abb. 7.18 sind die PE-Spektren bei der schrittweisen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Deposition auf einem CSS-CdTe Substrat bei Raumtemperatur dargestellt. Aus der Bindungsenergie der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und  $\text{Te}3d_{5/2}$ -Emission vor der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Deposition ergibt sich ein Abstand des Valenzbandmaximum zum Fermi-niveau in der Bandlücke des CdTe von  $E_{\text{VBM}} = 1,02 \pm 0,05$  eV. In den Spektren ist durch die schrittweise Deposition von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  eine Abschwächung der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emission erkennbar, wobei die Bildung einer zweiten Komponente nicht zu erkennen ist. Weiterhin kommt es zu einer Verschiebung der der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Bindungsenergie um 0,23 eV zu niedrigeren Energien. Die Bindungsenergie der  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission sinkt bei steigender Depositionszeit um 0,67 eV auf einen finalen Wert von  $E_{\text{Sb}3d_{5/2}}(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = 528,81 \text{ eV} \pm 0,05$  eV. Wie schon oben erwähnt wurde die Differenz der  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission zum Valenzbandmaximum mit  $E_{\text{Sb}3d_{5/2}}^{\text{VBM}}(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = 538,81 \pm 0,05$  eV festgelegt. Damit liegt das Valenzbandmaxi-

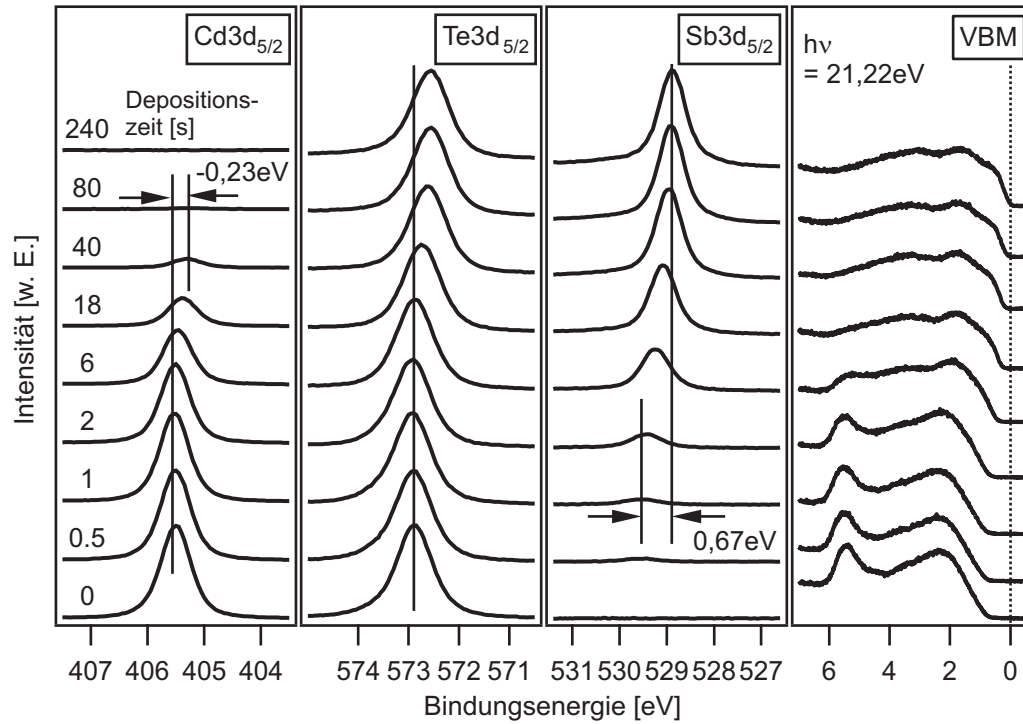


Abbildung 7.18:

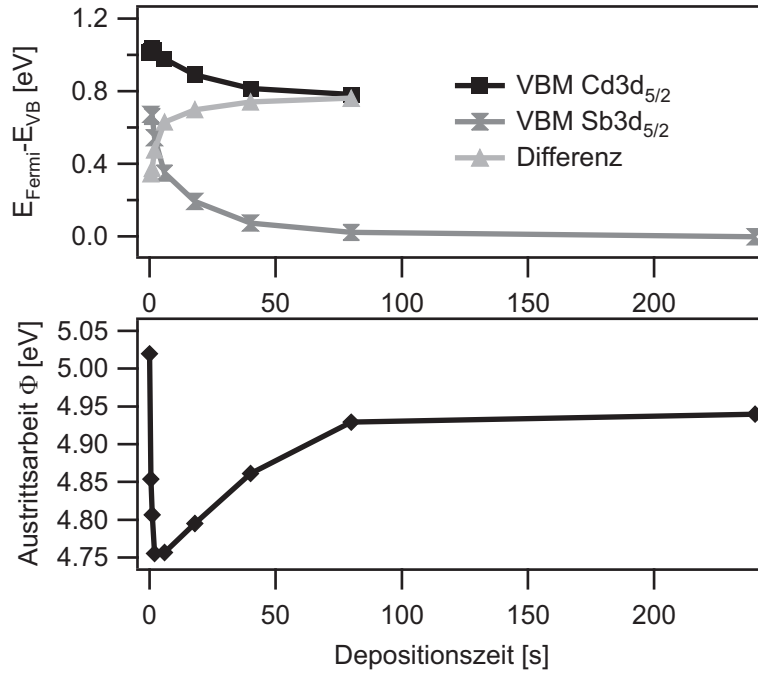
PE-Spektren im Verlauf der schrittweisen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ -Abscheidung auf ein  $\text{CdTe}$ -Substrat (CSS) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind die  $\text{Te}3d_{5/2}$ , die  $\text{Cd}3d_{5/2}$  und die  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emissionen sowie der Valenzbandbereich.

zum des bei  $300^\circ\text{C}$  gesputterten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  direkt am Fermi-niveau und das  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ist damit sehr hoch dotiert. Aus den Valenzbandspektren in Abb. 7.18 ist ebenfalls ersichtlich, dass das Valenzbandmaximum direkt am Fermi-niveau liegt.

In Abb. 7.19 oben ist aus dem Verlauf der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emissionen durch Subtraktion von  $E_{\text{Cd}3d_{5/2}}^{\text{VBM}}(\text{CdTe}) = 404,39 \pm 0,05 \text{ eV}$  und  $E_{\text{Sb}3d_{5/2}}^{\text{VBM}}(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = 528,81 \pm 0,05 \text{ eV}$  der Verlauf eines theoretischen Valenzbandmaximums bestimmt aus der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission dargestellt. Zusätzlich ist die Differenz der beiden Verläufe dargestellt, die zu Beginn der Deposition eine starke Änderung aufzeigt. Die Werte von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bei Depositionszeiten von 40 s und 80 s unterscheiden sich um lediglich 0,03 eV. Aus ihnen ergibt sich ein Valenzbandoffset von  $\Delta E_{\text{VB}} = 0,75 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem Ergebnis von gedampften  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf  $\text{CdTe}$  überein ( $\Delta E_{\text{VB}} = 0,72 \text{ eV}$ ) [93].

Die starke Änderung der Bindungsenergie der  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission nach kurzen Depositionszeiten ist vermutlich auf die Bildung einer dünnen amorphen bzw. stark ungeordneten Zwischenschicht zurückzuführen, deren Sb-Atome sich im Vergleich zu denen



**Abbildung 7.19:**

Darstellung des Valenzbandmaximums (oben) und des Verlaufs der Austrittsarbeit (unten). Der Verlauf des Valenzbandmaximums wurde aus der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - bzw.  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission bestimmt. Zusätzlich ist die Differenz der berechneten Valenzbandmaxima angegeben.

der anschließend aufwachsenden kristallinen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Phase durch eine geringere Elektronendichte auszeichnen. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei der Untersuchung anderer Grenzflächen beobachtet [187, 188]. Die  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emissionen bei kleinen Depositionszeiten der aufwachsenden Schicht sind ebenfalls sehr breit (hier nicht gezeigt). Dieses Verhalten wurde ebenfalls beim thermischen Verdampfen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf CdTe bei Raumtemperatur beobachtet [93]. Eine Verbreiterung der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emission ist nicht erkennbar.

Der Verlauf des aus der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emission berechneten Valenzbandmaximums in Abb. 7.19 oben zeigt bei den ersten Depositionsschritten nur eine geringe Änderung. Erst bei höherer Bedeckung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (18 s) kommt es zu einer Verschiebung und damit zu einer Bandverbiegung im CdTe. Nach einer Depositionszeit von 18 s prägen die Emissionen des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  das Valenzbandspektrum. Erst jetzt hat sich hoch dotiertes  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  gebildet und bewirkt eine Bandverbiegung im CdTe um 0,23 eV. Die Bandverbiegung des Substrats ab höheren Depositionszeiten ist ebenso im Verlauf der Austrittsarbeit im Abb. 7.19 unten sichtbar. Der starke Abfall der Austrittsarbeit bei kurzen Bedeckungszeiten weist auf die amorphe Phase an der Grenzfläche hin.

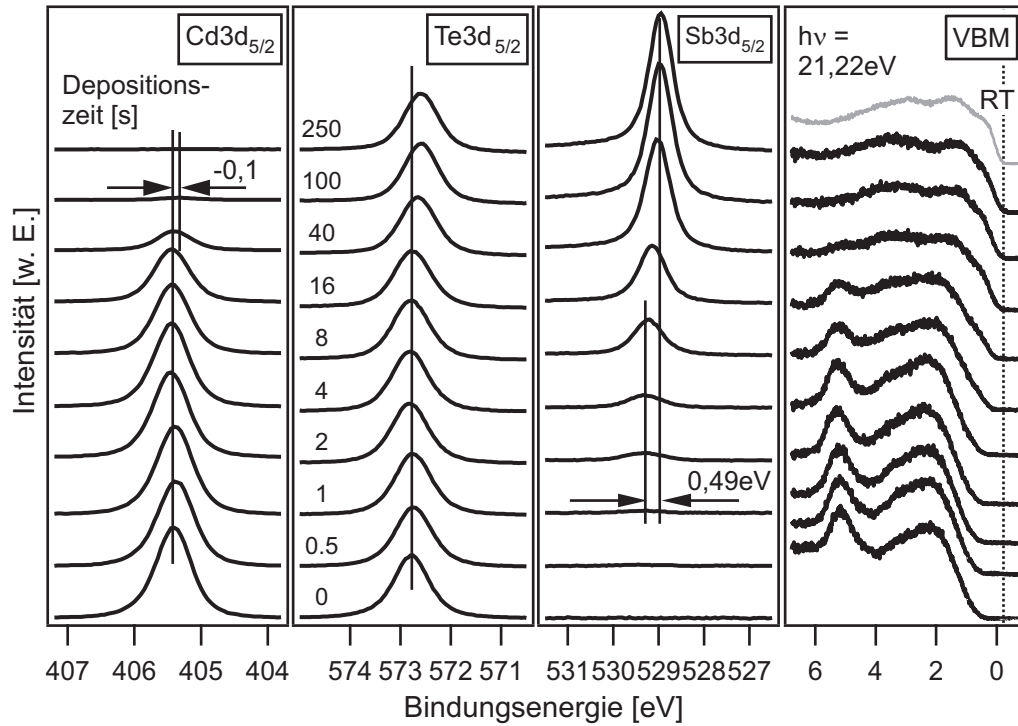
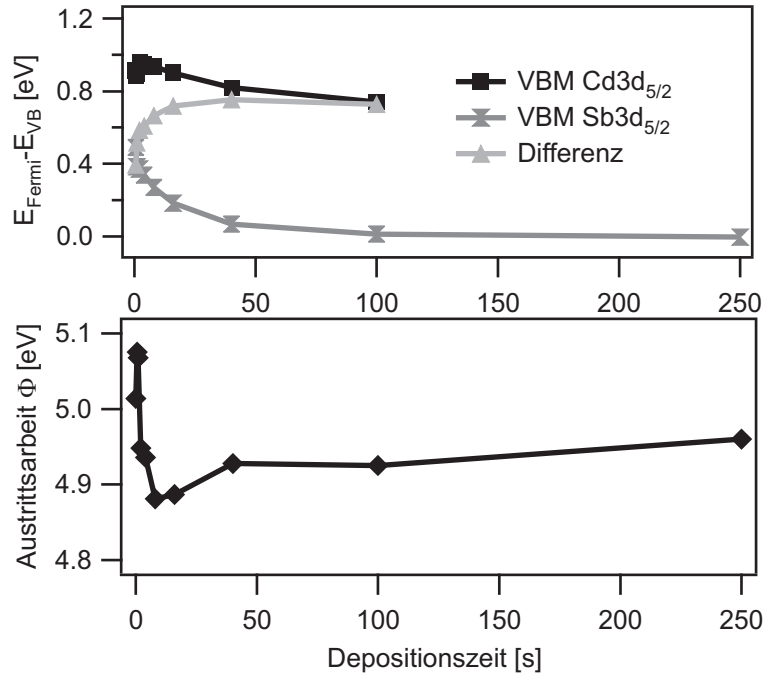


Abbildung 7.20:

PE-Spektren im Verlauf der schrittweisen  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Abscheidung auf ein (CSS)-CdTe Substrat bei  $300^\circ\text{C}$ . Dargestellt sind die  $\text{Te}3d_{5/2}$ -,  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emissionen sowie der Valenzbandbereich. Zusätzlich ist der Valenzbandbereich der  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht bei Raumtemperatur dargestellt.

Sowohl die Firma ANTEC wie auch Romeo et al. scheiden das gesputterte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bei einer Substrattemperatur von  $300^\circ\text{C}$  ab. Deswegen wurden die CdTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzfläche auch bei einer Depositionstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  untersucht. In Abb. 7.20 sind die PE-Spektren im Verlauf der sukzessiven  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Deposition auf ein CSS-CdTe Substrat bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  dargestellt. Aus den Bindungsenergien der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und  $\text{Te}3d_{5/2}$ -Emission des CSS-CdTe-Substrats vor der Schichtabscheidung ergibt sich eine Lage des Valenzbandmaximums bezüglich des Fermi-niveaus von  $E_{\text{VBM}} = 0,92 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Mit steigender  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Bedeckung kommt es zu einer Abschwächung der CdTe-Emission und zu einer leichten Verschiebung von  $0,16 \text{ eV}$  zu kleineren Bindungsenergien. Es ist keine Verbreiterung der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emission mit der Bedeckung zu erkennen, welche auf eine chemische Reaktion des CdTe mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hinweisen würde. Die Bindungsenergie der  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission sinkt mit zunehmender  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Deposition um  $0,49 \text{ eV}$  auf einen Wert von  $E_{\text{Sb}3d_{5/2}}(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = 528,84 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ . In Abb. 7.21 oben ist wiederum der Verlauf der berechneten Valenzbandmaxima dargestellt. Weiterhin ist die Differenz der bestimmten Valenzbandmaxima gezeigt. Aus den letzten zwei Werten wurde wiederum der Valenzbandoffset der Grenzfläche ermittelt.

**Abbildung 7.21:**

Darstellung des Valenzbandmaximums (oben) und des Verlaufs der Austrittsarbeit (unten). Der Verlauf des Valenzbandmaximums wurde aus der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - bzw.  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission bestimmt. Zusätzlich ist die Differenz der berechneten Valenzbandmaxima angegeben.

Er beträgt  $\Delta E_{\text{VB}} = 0,75 \pm 0,05$  eV.

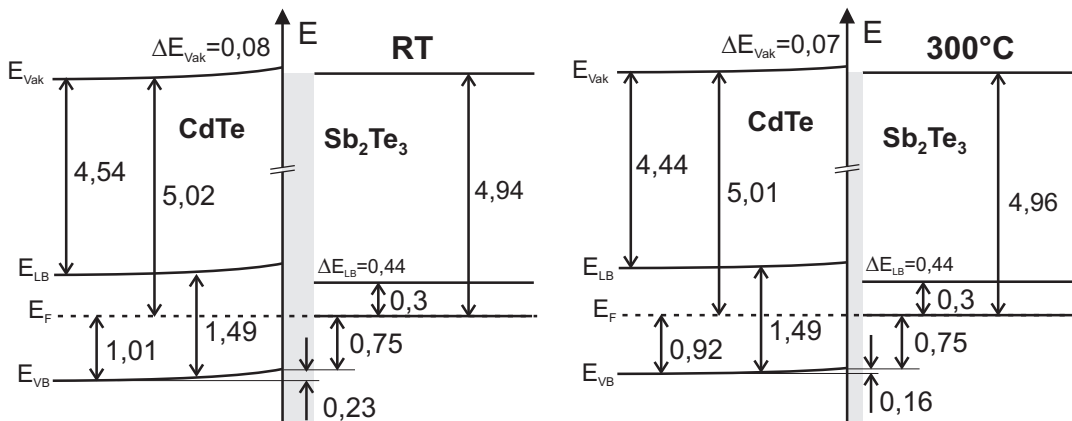
Wie im vorherigen Experiment bei Raumtemperatur kommt es auch hier erst nach einer längeren Depositionszeit (16 s) zu einer Verschiebung der Emissionslinien (siehe Abb. 7.20) und damit zu einer Bandverbiegung im CdTe. In Abb. 7.21 oben ist der Verlauf des aus der  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission bestimmten Valenzbandmaximums sowie die Differenz dargestellt. Daraus wurde eine Valenzbandoffset von  $\Delta E_{\text{VB}} = 0,75 \pm 0,05$  eV bestimmt. Auch bei erhöhter Substrattemperatur ist eine starken Veränderung der Bindungsenergie der  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission am Anfang des Experiments zu beobachten, was analog zu dem Experiment bei Raumtemperatur auf die Bildung einer amorphen bzw. stark ungeordneten Zwischenschicht hinweist. Der Abfall im Verlauf der Austrittsarbeit in Abb. 7.21 unten weist ebenso auf eine amorphe Phase hin. Dieser Abfall im Verlauf der Austrittsarbeit (siehe Abb. 7.19) sowie die Bindungsenergieverschiebung der  $\text{Sb}3d_{5/2}$ -Emission ist deutlich geringer als bei dem Experiment bei Raumtemperatur. Vermutlich bildet sich eine dünnere amorphe Zwischenphase. Dies wurde beim thermischen Verdampfen von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  auf CdTe bei einer Substrattemperatur von 400 °C nicht beobachtet. Hier lag die Substrattemperatur allerdings so hoch, dass die Desorptions- und Adsorptionsrate offenbar in der gleichen

Größenordnung lagen und kaum  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  abgeschieden werden konnte.

### Zusammenfassung und Banddiagramm der $\text{CdTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzflächen

Es konnten keine Unterschiede bei den Grenzflächen von gesputterten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten auf CdTe im Vergleich zu denen gedampfter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten gefunden werden. Die Banddiskontinuitäten bei Raumtemperatur sowie  $300^\circ\text{C}$  Substrattemperatur sind vergleichbar mit früheren Ergebnissen ( $\Delta E_{\text{VB}} = 0,75 \pm 0,05 \text{ eV}$ ). Dies steht im Widerspruch zu Erkenntnissen aus der Literatur, in welcher von einer kleinen Barriere ausgegangen wird [150, 154]. Lediglich eine höhere Dotierung des  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  konnte bei den gesputterten Schichten beobachtet werden.

In Abb. 7.22 sind die Banddiagramme für die  $\text{CdTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ - (links) und  $\text{CdTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Grenzflächen (rechts) dargestellt. Außer einem Unterschied in der



**Abbildung 7.22:** Resultierende Banddiagramme für die (links)  $\text{CdTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{LT})$ - und (rechts)  $\text{CdTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{HT})$ -Grenzflächen.

Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke des Ausgangsmaterials CdTe gibt es keinen Unterschied in der Bandanpassung bei Raumtemperatur und  $300^\circ\text{C}$ . In beiden Fällen kommt es zur Deposition einer sehr hoch dotierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht nach einer anfänglich amorphen bzw. stark ungeordneten Phase. Möglicherweise entspricht diese amorphe Zwischenschicht einer gitterfehlangepassten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht, welche aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter und Struktur von CdTe und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  entsteht. Die mit PES gemessenen elektronischen Eigenschaften der gesputterten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten unterscheiden sich, außer der höheren Dotierung, nicht von denen der gedampften Schichten.

### 7.2.3 Solarzellen mit $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ als Zwischenschicht

Der Einfluss einer  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht auf den Rückkontakt der CdTe-Solarzelle wird anhand der Kennlinien der Solarzelle untersucht. Dabei soll auch die von Romeo gemachte Aussage geklärt werden, dass die Verwendung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  im Rückkontakt auch ohne geätzte Oberfläche zu einem guten Ergebnis führt. Dazu wurden ANTEC Absorberschichten wie in Kapitel 5.4 vorpräpariert. Danach wurde meist die Tellurschicht der geätzten Oberfläche durch Heizen im Vakuum entfernt und darauf die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht durch Sputtern oder thermisches Verdampfen aufgebracht. Auf diese wurde Molybdän als metallischer Rückkontakt und Schutzschicht gesputtert. Eine Übersicht der Präparationsbedingungen sowie der gemessenen Effizienzen  $\eta$  ist in Tab. 7.5 gegeben. Die  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten wurden mit folgenden Sputterbedingungen hergestellt:  $P = 15 \text{ W}$ ,  $p = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\text{Rate} = 25 \text{ nm/min}$ . Die gedampften  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten wurden bei einer Quelltemperatur von  $460^\circ\text{C}$  gedampft.

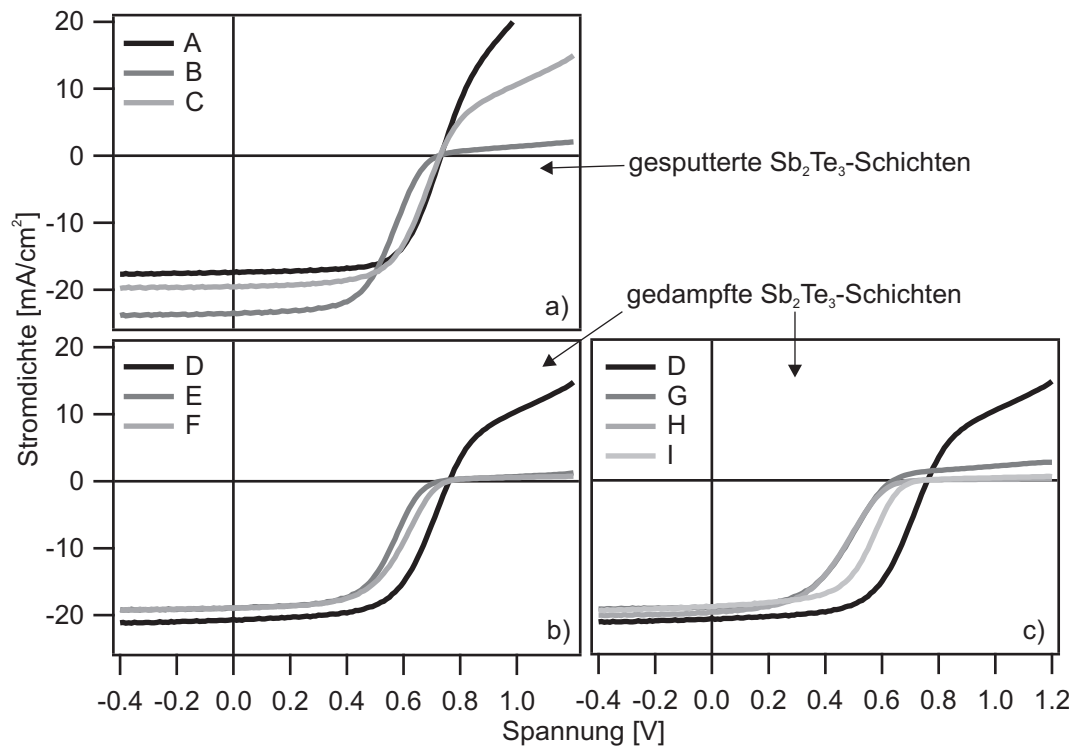
**Tabelle 7.5:**  
**Präparationsbedingungen der CdTe-Solarzellen mit und ohne  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Zwischenschicht. Zusätzlich sind die gemessenen Effizienzen  $\eta$  angegeben.**

Name	Te-Schicht	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ gesput.	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ged.	Dicke [nm]	Substrattemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	$\eta$ [%]
A	✓				ohne $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht, nur Au	8,5
B	✓	X		200	200	9,15
C	–	X		200	200	8,83
D	✓				ohne $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht, nur Au	9,54
E	–		X	100	200	7,32
F	–		X	100	200, nachgeh. bei 350	7,59
G	–		X	100	300, nachgeh. bei 450	5,7
H	–		X	100	20 nm bei 350 + 80 nm bei 300	5,74
I	✓		X	100	300	7,17

Die Solarzellen mit gesputterter und gedampfter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Zwischenschicht wurden zeitlich getrennt hergestellt und stammen von zwei unterschiedlichen Chargen. Zum Vergleich der beiden Chargen wurden jeweils CdTe-Solarzellen ohne  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Zwischenschicht mit einem Te/Au Rückkontakt hergestellt (A, D).

Die IU-Kennlinien der Zellen A-I sind in Abb. 7.23 dargestellt. In jeder Abbildung ist zusätzlich die IU-Kennlinie der Zelle ohne  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Zwischenschicht gezeigt (schwarz).

Die weiteren Kenngrößen der Solarzellenkennlinien sind in Tab. 7.6 dargestellt. Bei



**Abbildung 7.23:** Solarzellenkennlinien mit a) gesputterter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - und b) und c) gedampfter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Zwischenschicht. Zusätzlich sind die Kennlinien von Zellen (A und D) ohne  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht dargestellt (schwarz).

**Tabelle 7.6:** Weitere Kenngrößen wie Wirkungsgrad, Füllfaktor, Kurzschlussstrom, offene Klemmspannung, Serienwiderstand und Widerstand gegen einen Kurzschluss für die Zellen A-I.

Name	$\eta$ [%]	FF [%]	$I_{\text{SC}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{\text{OC}}$ [V]	$R_s$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$R_{\text{sh}}$ [K $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]
A	8,5	66,5	-17,4	0,73	9,6	0,17
B	9,15	53,9	-23,5	0,72	22,1	0
C	8,83	62	-19,6	0,73	9,5	0,35
D	9,54	60,7	-20,7	0,76	10,3	0
E	7,32	52,5	-19,0	0,73	126,2	0
F	7,59	52,6	-19,0	0,76	84,8	0,4
G	5,7	46,9	-19,6	0,68	41,2	3,94
H	5,74	39,5	-19,7	0,74	580	1,86
I	7,17	51	-18,9	0,75	197,3	0,28

der Kurzschlußstromdichte ist zu beachten, dass sie direkt mit der angenommenen Zellengröße variiert. Daher wurde große Sorgfalt auf die Bestimmung der Fläche der einzelnen Zellen gelegt. Trotzdem ist vor allem bei der Kurzschlussstromdichte ein großer Fehler anzunehmen. Der Fehler beträgt bei einem angenommenen maximalen Ablesefehler von 0,1 mm etwa 10 %. Ebenso sind die Werte des Serien- und Parallelwiderstands mit Vorsicht zu betrachten, da sie automatisch durch das Messprogramm ausgegeben werden und auf einem einfachen Ersatzschaltbild basieren. Stimmt das Schaltbild nicht mit der Realität überein, sind sie auch fehlerhaft.

Bei den Zellen A und D mit einem Te/Au Rückkontakt (in der Abbildung schwarz dargestellt) ist ein leichter roll-over zu sehen. Der leichte Unterschied der Zellen A und D im roll-over, in der Effizienz und in der Stromdichte ist vermutlich auf die unterschiedlichen Chargen sowie unterschiedlich dicke Te- und Au-Schichten zurückzuführen.

Vergleicht man die Effizienzen (Tab. 7.6) der Zellen mit aufgedampften und gesputterten  $Sb_2Te_3$ -Schichten, ist einen deutlich höheren Wirkungsgrad bei den gesputterten  $Sb_2Te_3$ -Schichten im Rückkontakt erkennbar. Dabei ist die erreichte Effizienz dieser Charge (Zelle A 8,5 %) niedriger als bei der 2. Charge (Zelle D 9,5 %). Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben hat die Depositionsmethode keinen Einfluss auf die Barrierenhöhe am Rückkontakt. In Abschnitt 7.2.1 wurde allerdings eine höhere Dotierung des  $Sb_2Te_3$  bei gesputterten Schichten beobachtet. Dies oder das Sputtern an sich spielt demnach eine wichtige Rolle bei der Konatktbildung.

Bei den gesputterten  $Sb_2Te_3$ -Schichten im Rückkontakt erreichen beide Zellen (B und C) einen höheren Wirkungsgrad als Zelle A. Dabei ist ein deutlicher Anstieg der Stromdichte zu verzeichnen. Zelle C zeigt ebenso einen geringen roll-over. Hier wurde das  $Sb_2Te_3$  ohne Te-Zwischenschicht direkt auf die CdTe-Oberfläche gesputtert. Dieses Ergebnis bestätigt die Aussage von Romeo et al., dass auch ohne Te-Zwischenschicht mit gesputterten  $Sb_2Te_3$ -Schichten ein guter Rückkontakt an der CdTe-Solarzelle gebildet werden kann. Romeo et al. begründet die guten Solarzelleneigenschaften von Zellen mit gesputterten  $Sb_2Te_3$ -Schichten mit dem Vorhandensein von hochenergetischen Sb-Atomen, welche zur Dotierung des CdTe beitragen (siehe Abschnitt 4.2.3). Durch Variation der  $Sb_2Te_3$ -Schichtdicke sowie Depositionstemperatur kann die Wirkungsweise vermutlich weiter verbessert und der roll-over reduziert werden.

Die Kennlinien der Zellen mit gedampften  $Sb_2Te_3$ -Schichten zeigen untereinander nur geringfügige Unterschiede. Die Zellen, bei denen die  $Sb_2Te_3$ -Schicht bei einer niedrigeren Substrattemperatur abgeschieden wurde, zeigen einen höheren Wirkungsgrad. Dabei ist aber nicht auszuschließen, dass die hohen Depositionstemperaturen zu einer

Überaktivierung der CdTe-Solarzelle führen und die verringerten Werte weniger auf einen schlechten Rückkontakt als auf eine verschlechterte Zelle zurückzuführen sind. Bei einigen Zellen mit gedampfter  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht ist ein deutlicher Anstieg des Serienwiderstands zu verzeichnen (G, H), der auf eine Überaktivierung oder möglicherweise eine schlechter leitende  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht zurückzuführen ist. In Abschnitt 7.2.1 wurde eine erhöhte Dotierung und damit Leitfähigkeit der gesputterten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten festgestellt. Der starke roll-over bei den Zellen mit aufgedampften  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten deutet auf eine große Barriere am Rückkontakt hin, welche ebenso den Serienwiderstand erhöhen kann.

Sowohl bei den gesputterten als auch bei den aufgedampften  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schichten im Rückkontakt der Zellen mit Te-Zwischenschichten ist ein deutlicher roll-over in der Kennlinie zu erkennen (B und I). Diese Schichtfolge ist als stabiler und ohmscher Rückkontakt bekannt und wird unter anderem von der Firma ANTEC verwendet. Der roll-over ist bei beiden Zellen nicht zu erklären. Ungeklärt bleibt ebenso die sehr hohe Stromdichte bei Zelle B von  $23,5 \text{ mA/cm}^2$ . Eine solch hohe Stromdichte wurde bei den bisherig untersuchten ANTEC-Solarzellen nicht erreicht (Durchschnittswert mit Te/Au-Rückkontakt:  $19\text{-}20 \text{ mA/cm}^2$ ). Dieser Umstand kann nur durch die Untersuchung weitere Zellen geklärt werden.

Im Allgemeinen zeigen die untersuchten Zellen mit einem  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Rückkontakt eine gute und gleichbleibende Klemmspannung. Dies lässt vermuten, dass durch die Verwendung von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  im Rückkontakt das Ferminiveau im CdTe gut an das Valenzband geschoben werden kann. Die ermittelte große Barriere an der CdTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Grenzfläche von  $\Delta E_{\text{VB}} = 0,75 \pm 0,5 \text{ eV}$  spricht dagegen. Dies legt wiederum die Vermutung nahe, dass bei einer großen Barriere an der CdTe-Grenzfläche die Dotierung des CdTe eine große Rolle spielt.

In der Literatur wurden ebenso gute Solarzellen mit einem  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Rückkontakt und einem Wirkungsgrad über 10 % und bis zu 15,1 % hergestellt [100, 110, 189]. Die Barriere für die CdTe/ $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Grenzfläche beträgt  $\Delta E_{\text{VB}} = 0,8 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Auch hierbei spielt die Dotierung des CdTe mit Cu eine große Rolle.

Im Vergleich zu den Solarzellen mit einer ZnTe-Zwischenschicht schneiden die Zellen mit  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ein klein wenig besser ab. Dabei wurden nur wenige Zellen mit einer  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Schicht hergestellt und keine weitere Optimierung der Zellen vorgenommen. Sie zeigen im Allgemeinen einen geringeren Serienwiderstand. Dies lässt vermuten, dass die Leitfähigkeit der Zwischenschicht für die Rückkontaktbildung eine wichtige Rolle spielt. Vermutlich ist sie wichtig für die Kontaktbildung mit dem Metall.



---

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die chemischen, elektrochemischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften verschiedener Rückkontaktzwischenschichten wie  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ ,  $\text{ZnTe}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  für die  $\text{CdTe}$ -Dünnschichtsolarzelle untersucht.

Mit Hilfe der Untersuchungen zu  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  sollte die Rolle des Kupfers im Rückkontakt für die  $\text{CdTe}$ -Solarzelle geklärt werden. Die Verwendung von Kupfer führt zu verbesserten Solarzelleneigenschaften, allerdings wird es auch für die Degradation der Zellen verantwortlich gemacht.

Durch die Verwendung von  $\text{ZnTe}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  am Rückkontakt sollten Alternativen zum nasschemische Ätzprozess untersucht werden. Dazu wurden sowohl Grenzflächen- als auch Schichteigenschaften untersucht und vollständige  $\text{CdTe}$ -Dünnschichtsolarzellen hergestellt und charakterisiert. Ein wichtiger Teil dieser Arbeit war die Untersuchung der Dotierung von  $\text{ZnTe}$ , welche durch den Einbau von Stickstoff mittels einer Plasmaquelle verändert werden kann. Das Ziel war die Herstellung sehr hoch dotierter  $\text{ZnTe:N}$ -Schichten.

Zur Untersuchung der verschiedenen Zwischenschichten wurden die Grenzflächeneigenschaften ( $\text{CdTe}/\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ ,  $\text{CdTe}/\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) untersucht, die Leitfähigkeit bestimmt ( $\text{ZnTe:N}$ ) sowie die IU-Kennlinien von Solarzellen mit den Zwischenschichten  $\text{ZnTe}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  gemessen.

Prinzipiell beeinflusst die Wahl des Rückkontakts die folgenden Eigenschaften der Grenzflächen und damit die Solarzelle:

**Barrierenhöhe** Die Wahl des Rückkontakts beeinflusst sowohl die Barrierenhöhe an der  $\text{CdTe}$ -Grenzfläche sowie am metallischen Rückkontakt. Die Barrieren sollten möglichst gering oder schmal sein. Dazu ist meist ein hoch dotiertes Material erforderlich.

**Leitfähigkeit der Zwischenschicht** Da die abgeführten Elektronen/Löcher durch eine weitere Halbleiterschicht transportiert werden müssen, bevor sie über den metallischen Rückkontakt abgeführt werden können, sollte die Leitfähigkeit der Zwischenschicht möglichst hoch sein. Wie oben erwähnt, ermöglicht die Ver-

wendung eines hoch dotierten Materials die Bildung von schmalen Barrieren, die von den Elektronen/Löchern durchtunnelt werden können.

**Dotierung des CdTe an der Grenzfläche** Durch die Wahl eines geeigneten Rückkontaktmaterials (z.B. Cu- oder Sb-haltig) ist eine Dotierung des CdTe an der Grenzfläche möglich. Eine Dotierung beeinflusst wiederum die Lage des Ferminiveaus im CdTe an der Grenzfläche. Liegt das Fermi-niveau im CdTe nahe dem Valenzbandmaximum so ist im Prinzip eine hohe offene Klemmspannung möglich. Eine erhöhte Dotierung führt ebenso zu einer erhöhten Leitfähigkeit.

**Defekte an der Grenzfläche** Defekte an der Grenzfläche, die Zustände in der Bandlücke der Materialien erzeugen, führen zu elektronischen Verlusten (Rekombinationszentren) und einem Pinning des Fermi-niveaus in der Bandlücke.

In dieser Arbeit wurden die aufgelisteten Eigenschaften für die Materialien  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ ,  $\text{ZnTe}$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  untersucht. Ziel dabei war es zu verstehen, welche der Eigenschaften des jeweiligen Materials Einfluss auf die Wirkungsweise der CdTe-Solarzelle nehmen.

### $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$

In der Literatur wurden CdTe-Solarzellen mit den besten Leistungsdaten immer mit kupferhaltigen Rückkontakten hergestellt (Rekordzelle:  $\eta=16,5\%$ ,  $I_{\text{SC}}=25,9\text{ mA/cm}^2$ ,  $U_{\text{OC}}=0,845\text{ V}$ ,  $\text{FF}=75,5\%$  [64]). Dabei wird berichtet, dass sich bei der Verwendung von kupferhaltigen Materialien immer eine  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schicht an der CdTe/-Grenzfläche ausbildet und dass der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Rückkontakt ein ohmscher Rückkontakt für die CdTe-Solarzelle darstellt.

Die untersuchten  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Schichten sind stark p-dotiert mit einem Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum von ca.  $0\text{ eV}$ . Bei der Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  zu CdTe wurde eine Barrierenhöhe von  $\Delta E_{\text{VB}}=0,8\pm0,05\text{ eV}$  bestimmt. Diese ist um  $0,2\text{ eV}$  geringer als die Barriere an der CdTe/Cu-Grenzfläche. Bei der Abscheidung von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  auf CdTe ist außerdem im Gegensatz zur CdTe/Cu-Grenzfläche keine Reaktion der Materialien und keine Bildung von elementarem Cadmium zu beobachten. Die Bildung von metallischem Cadmium wird für das Pinning des Fermi-niveaus in CdTe bei einem Wert von  $E_{\text{VBM}}\approx 1\text{ eV}$  verantwortlich gemacht. Eine geringfügige Variation der Zusammensetzung des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  von  $x=0,4-0,6$  führt zu keiner Veränderung der Barrierenhöhe. Die bestimmte Barrierenhöhe an der CdTe/ $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ -Grenzfläche ist deutlich höher als in der Literatur angenommen und zu hoch um einen ohmschen Kontakt zu erklären. Mittels PES

---

konnte ein minimaler Abstand des Fermi-niveaus im CdTe zum Valenzbandmaximum von 0,6 eV während der Cu<sub>2-x</sub>Te-Deposition gemessen werden, was möglicherweise auf eine Dotierung des CdTe an der Grenzfläche hinweist. In dieser Arbeit wurden keine vollständigen Solarzellen mit einem Cu<sub>2-x</sub>Te-Rückkontakt hergestellt.

## ZnTe

Compaan et al. berichten von einer CdTe-Solarzelle mit einem gesputtertem ZnTe:N/Ni-Rückkontakt mit einem Wirkungsgrad von 9,5 % ( $I_{SC}=19,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U_{OC}=0,712 \text{ V}$ ,  $FF=68,6 \%$  [190]). Durch die Verwendung von einem ZnTe-Rückkontakt soll eine n-i-p Struktur für die Solarzelle verwirklicht und ein nasschemischer Ätzschritt überflüssig gemacht werden. In der Literatur wird ein Valenzbandoffset von  $\Delta E_{VB}=0-0,1 \text{ eV}$  für die CdTe/ZnTe-Grenzfläche angegeben. In dieser Arbeit wurde in Übereinstimmung zu früheren Ergebnissen für die CdTe/ZnTe-Grenzfläche eine Barriere von  $\Delta E_{VB}=0,05\pm0,05 \text{ eV}$  bestimmt. Desweiteren konnte bei der Deposition von p-dotiertem ZnTe:N eine Bandverbiegung im CdTe in Richtung des Fermi-niveaus beobachtet werden und damit der bisher geringste Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum gemessen werden. Es wurde keine Reaktion an der Grenzfläche beobachtet.

Mittels eines Stickstoffplasmas wurden hoch p-dotierte ZnTe:N-Schichten hergestellt und untersucht. Dabei wurde ein minimaler spezifischer Widerstand von  $\rho=0,04 \Omega\text{cm}$  ermittelt. Bei allen ZnTe:N-Schichten wurde mittels PES ein Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum von  $E_{VBM}\approx 0,4 \text{ eV}$  gemessen.

Bei der Untersuchung von CdTe-Solarzellen mit ZnTe-Zwischenschichten konnte ein Wirkungsgrad von 8 % erreicht werden. Enthält der Rückkontakt ebenso Kupfer wurden sogar 8,5 % erreicht. Diese Zellen wurden so hergestellt, dass ein nasschemischer Ätzprozess, wie er meist verwendet wird, unnötig ist. Die IU-Kennlinien zeigen allerdings einen deutlichen Anstieg des Serienwiderstands gegenüber Zellen ohne ZnTe-Schichten.

Bei der Untersuchung der Solarzellen wurde erkannt, dass es vermutlich an der CdTe/ZnTe-Grenzfläche zur Ausbildung von Grenzflächenzuständen kommt. Dies macht eine spezielle Präparation dieser Grenzfläche nötig (Durchmischung, „Aktivierung“). Durch die Abscheidung einer undotierten ZnTe-Schicht bei hoher Substrattemperatur vor der ZnTe:N-Schicht wurden die besten Ergebnisse erzielt. Durch die hohe Substrattemperatur und geringe Depositionsrate wird möglicherweise eine

Durchmischung der CdTe/ZnTe-Grenzfläche bewirkt.

### **Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**

Die Firma ANTEC verwenden Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> auf einer geätzten CdTe-Oberfläche als kupferfreien und stabilen Rückkontakt und stellen dabei Dünnschichtmodule mit einem Wirkungsgrad von bis zu 10 % her. Romeo et al. berichten von einer CdTe-Solarzelle mit einem Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Rückkontakt mit einer Effizienz von 14,6 % ( $I_{SC}=23\text{ mA/cm}^2$ ,  $U_{OC}=0,858\text{ V}$ ,  $FF=74\%$  [149]). Romeo et al. stellten ebenso die Vermutung auf, dass auch die Deposition von Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> direkt auf einer CdTe-Oberfläche ohne vorherigen Ätzschritt zu einer Solarzelle mit guter Wirkungsweise führt. Sie vermutet, dass die Depositionsmethode dabei eine wichtige Rolle spielt und dass gesputterte Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichten auf CdTe zu einer Dotierung des CdTe führen.

Zur Untersuchung von Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> als Zwischenschicht in der CdTe-Solarzelle wurde zunächst ein Einfluss der Depositionsmethode auf die Eigenschaften der Schichten untersucht. Es wurden Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichten mittels thermischen Verdampfen und Sputtern hergestellt. Dabei konnten außer einer erhöhten Dotierung der gesputterten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichten keine strukturellen oder chemischen Unterschiede festgestellt werden. Der Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum beträgt  $E_{VBM}=0-0,1\text{ eV}$ . In Übereinstimmung zu früheren Untersuchungen der CdTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Grenzfläche mit aufgedampften Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichten wurde eine Barriere von  $\Delta E_{VB}=0,75\pm0,05\text{ eV}$  mit gesputterten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichten ermittelt. Dabei bildet sich an der Grenzfläche eine amorphe Phase aus, die mit steigender Substrattemperatur schmaler wird.

CdTe-Solarzellen mit einer Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schicht im Rückkontakt und einem Wirkungsgrad bis zu 9,2 % wurden hergestellt. CdTe-Solarzellen ohne Te-Schicht, d.h. ohne nasschemischen Ätzschritt, erreichten einen Wirkungsgrad von 8,8 %. Dabei wurde festgestellt, dass die Depositionsmethode eine wichtige Rolle spielt. Die Zellen mit gesputterten Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Schichten zeigen im Allgemeinen einen besseren Wirkungsgrad. Die untersuchten Zellen zeigen eine hohe offene Klemmspannung von 0,72-0,76 V und einen geringen Serienwiderstand.

Die gewonnenen Erkenntnisse für die drei untersuchten Zwischenschichten Cu<sub>2-x</sub>Te, ZnTe und Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sind in Tab. 8.1 zusammengefasst.

Bei der Herstellung der Solarzellen wurde festgestellt, dass sich hohe Temperaturen beim weiteren Prozessieren der Zellen auf die Leistungsdaten auswirken. Durch

---

**Tabelle 8.1:**

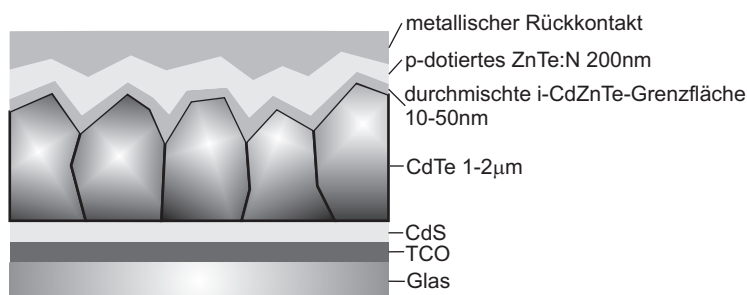
**Übersichtstabelle für die untersuchten Zwischenschichten. A: ungünstige Lage des Ferminieveau an der Grenzfläche durch die Barrierenhöhe führt zu Rekombination der Ladungsträger. B: bei hoher Substrattemperatur können Defekte möglicherweise reduziert werden.**

Grenzfläche	Leitfähigkeit	Barriere	Dotierung	Defekte
CdTe/Cu <sub>2-x</sub> Te	+	–	+	A
CdTe/ZnTe:N	+	+	–	B
CdTe/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	+	–	+	A

die hohe Temperatur von bereits vorab „aktivierten“ Zellen kommt es zu einer weiteren Aktivierung der Zellen und damit zu einer „Überaktivierung“. Dieser Umstand erfordert eine Anpassung der Aktivierungs- sowie Depositionsparameter der Zwischenschichten. Die Bedeutung der Vorbehandlung zugelieferter Proben wie der nasschemische Ätzschritt zum Säubern der Proben und das folgende Heizen zur Entfernung der Te3d<sub>5/2</sub>-Schicht auf die Wirkungsweise der Solarzelle sind unklar. Um einen Einfluss dieses Faktors auszuschließen, müssen in Zukunft eigene CdTe-Solarzellen mit einer Aktivierung im Vakuum hergestellt werden und Variationen des Rückkontakts auf diesen sauberen CdTe-Oberflächen untersucht werden. Sowohl die Ergebnisse mit ZnTe als auch mit Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> als Zwischenschicht am Rückkontakt sind vielversprechend. Sie lassen auf eine Verwendung dieser Schichten ohne vorherigen Ätzschritt und Ausbildung einer Te-Schicht schließen.

Zusammenfassend wurden die besten Ergebnisse bei den Zellen mit Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> als Zwischenschicht erzielt. Diese Zellen zeigen einen geringen Serienwiderstand, eine hohe offene Klemmspannung und teilweise sehr hohe Stromdichten. Vermutlich spielt bei einem Kontaktmaterial, welches eine große Barriere zu CdTe bildet, die Dotierung des CdTe eine wichtige Rolle. Die Zellen mit einer ZnTe-Zwischenschicht am Rückkontakt zeigten alle einen erhöhten Serienwiderstand.

Für die Realisierung einer n-i-p-Struktur mit ZnTe als Rückkontaktmaterial und mit undotiertem CdTe ist voraussichtlich eine dünnere CdTe-Schicht notwendig. In Abb. 8.1 ist eine mögliche ideale CdTe-Solarzelle mit ZnTe-Zwischenschicht dargestellt. Sie besteht neben dem üblichen TCO, einer CdS-Fensterschicht und dem metallischen Rückkontakt aus einer 1-2  $\mu\text{m}$  dicken und dichten CdTe-Absorberschicht. Durch die 1-2  $\mu\text{m}$  dicken CdTe-Körner und die hohe Rauigkeit der Oberfläche werden die Körner gut vom Rückkontakt umschlossen. Dadurch geschieht der Ladungstransport über eine möglichst große Fläche. Der Rückkontakt besteht zunächst aus einer intrinsischen CdZnTe-Schicht. Die geringe Leitfähigkeit dieser Schicht verhindert



**Abbildung 8.1: Mögliche ideale CdTe-Solarzelle mit ZnTe-Zwischenschicht.**

Kurzschlüsse durch Überschlüsse. Die Durchmischung soll eine verringerte Defektkonzentration an der CdTe/ZnTe-Grenzfläche bewirken, die durch die unterschiedlichen Gitterparameter entsteht. Diese Durchmischung kann möglicherweise durch eine „Aktivierung“ oder Deposition bei hoher Substrattemperatur erfolgen. Auf jeden Fall ist die Erzeugung der ternären CdZnTe-Verbindung durch eine Kodeposition der Materialien CdTe und ZnTe möglich. Die hoch dotierte p-ZnTe:N-Schicht ermöglicht die Realisierung einer n-i-p-Solarzelle und verschiebt das Fermi-niveau im CdTe in Richtung des Valenzbandmaximums. Eine solche Zelle kann vollkommen im Vakuum hergestellt werden und erfordert keinen nasschemischen Ätzschritt.

Die Untersuchungen der CdTe-Grenzflächeneigenschaften und Kontaktbarrieren sind weitgehend abgeschlossen. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen konnte bei der Deposition von Metallen auf CdTe eine Zersetzung des CdTe beobachtet werden, die zu einer Bildung von elementarem Cadmium führt. Der Abstand der Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum in CdTe beträgt dabei immer  $E_{VBM} \approx 1 \text{ eV}$ . Erst wenn die Zersetzung und Bildung von elementarem Cadmium z.B. durch Deposition einer weiteren Telluridverbindung ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ ; ZnTe;  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) ausbleibt, verändert sich dieser Wert (0,8 eV; 0,05 eV; 0,75 eV). Dies bestätigt frühere Vermutungen, dass das elementare Cadmium für das Pinning des Fermi-niveaus in CdTe bei einem Wert von  $E_{VBM} \approx 1 \text{ eV}$  verantwortlich ist.

## Literaturverzeichnis

- [1] [www.FirstSolar.com/de](http://www.FirstSolar.com/de).
- [2] S. Sze. Physics of Semiconductor Devices, vol. 2nd ed. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [3] H. Schaumburg. Halbleiter. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [4] W. Bludau. Halbleiter-Optoelektronik. Hanser, München, 1995.
- [5] R. Bube. Photoelectronic Properties of Semiconductors. Cambridge University Press, 1992.
- [6] S. Wang. Fundamentals of Semiconductor Theory and Device Physics. Prentice Hall, 1989.
- [7] F. Braun. Analen der Physik und Chemie, **153** (1874) 556.
- [8] W. Schottky. Zeitschrift für Physik, **113** (1939) 367.
- [9] R. Anderson. Solid-State Electronics, **5** (1962) 341.
- [10] W. Mönch. *Mechanisms of Schottky barrier formation in metal semiconductor-contacts*. Journal of Vacuum Science and Technology B, **6** (4) (1988) 1270–1276.
- [11] W. Mönch. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Springer Verlag, Heidelberg, 1993.
- [12] W. Mönch. *Electronic properties of ideal and interface-modified metal-semiconductor interfaces*. Journal of Vacuum Science and Technology B, **14** (4) (1996) 2985–2993.
- [13] W. Mönch. *Valence-band offsets and Schottky barrier heights of layered semiconductors explained by interface-induced gap states*. Applied Physics Letters, **72** (15) (1998) 1899.

- [14] W. Mönch. *Tight-binding model of surface donor-states induced by metal adatoms on GaAs(110) surfaces*. Europhysics Letters, **7 (3)** (1988) 275–279.
- [15] J. Bardeen. Physical Review, **71** (1947) 717.
- [16] A. Cowley und S. Sze. Journal Of Applied Physics, **36** (1965) 3212.
- [17] V. Heine. *Theory of surface states*. Physical Review, **138 (6)** (1965) 1689–1696.
- [18] W. Spicer, P. Chye, P. Skeath, C. Su und I. Lindau. *New and Unified Model for Schottky-Barrier and III-V Insulator Interface States Formation*. Journal of Vacuum Science & Technology, **16 (5)** (1979) 1422–1433.
- [19] W. Spicer, T. Kendelewicz, N. Newman, R. Cao, C. McCants, K. Miyano, I. Lindau, Z. Lilientalweber und E. Weber. *The Advanced Unified Defect Model and Its Applications*. Applied Surface Science, **33-4** (1988) 1009–1029.
- [20] W. Spicer, Z. Lilientalweber, E. Weber, N. Newman, T. Kendelewicz, R. Cao, C. McCants, P. Mahowald, K. Miyano und I. Lindau. *The Advanced Unified Defect Model for Schottky-Barrier Formation*. Journal of Vacuum Science & Technology B, **6 (4)** (1988) 1245–1251.
- [21] J. Tersoff. *Theory of Semiconductor Heterojunctions - the Role of Quantum Dipoles*. Physical Review B, **30 (8)** (1984) 4874–4877.
- [22] J. Tersoff. *Schottky-Barrier Heights and the Continuum of Gap States*. Physical Review Letters, **52 (6)** (1984) 465–468.
- [23] J. Tersoff. *Failure of the Common Anion Rule for Lattice-Matched Heterojunctions*. Journal of Vacuum Science & Technology B, **4 (4)** (1986) 1066–1067.
- [24] J. Tersoff. *Band Lineups at II-VI Heterojunctions - Failure of the Common-Anion Rule*. Physical Review Letters, **56 (25)** (1986) 2755–2758.
- [25] Y.-C. Ruan und W. Ching. *An effective dipole theory for band lineups in semiconductor heterojunctions*. Journal of Applied Physics, **62 (7)** (1987) 2885–2897.
- [26] R. Tung. *Schottky-barrier formation at single-crystal metal-semiconductor interfaces*. Physical Review Letters, **52 (6)** (1984) 461–464.
- [27] R. Tung, F. Levi, J. Sullivan und F. Schrey. *Schottky-barrier inhomogeneity at epitaxial NiSi<sub>2</sub> interfaces on Si(100)*. Physical Review Letters, **66 (1)** (1991) 72–75.



- [28] H. Palm, M. Arbes und M. Schulz. *Fluctuations of the Au-Si(100) Schottky barrier height*. Physical Review Letters, **71** (14) (1993) 2224–2227.
- [29] A. Klein, J. Lehmann, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, M. Lux-Steiner und E. Bucher. *Schottky barriers on layered semiconductors: a comparison between van der Waals and non van der Waals faces*. Applied Surface Science, **70/71** (1993) 470–471.
- [30] E. Rhoderick und R. Williams. Metal-Semiconductor Contacts, vol. 19 of *Mono-graphs in Electrical and Electronic Engineering*. 2 ed. Clarendon Press, Oxford, 1988.
- [31] X. Wu, S. Asher, D. Levi, D. King, Y. Yan, T. Gessert und P. Sheldon. *Interdiffusion of CdS and Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> layers and its application in CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells*. Journal Of Applied Physics, **89** (8) (2001) 4564–4569.
- [32] B. McCandless, L. Moulton und R. Birkmire. *Recrystallization and Sulfur Diffusion in CdCl<sub>2</sub> Treated CdTe/CdS Thin Film Solar Cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **5** (1997) 249–260.
- [33] B. McCandless, I. Youm und R. Birkmire. *Optimization of vapor post-deposition processing for evaporated CdS/CdTe solar cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **7** (1999) 21–30.
- [34] Y. Soo, S. Huang, Y. Kao und A. Compaan. *Investigation of interface morphology and composition mixing in CdTe/CdS heterojunction photovoltaic materials using synchrotron radiation*. Journal of Applied Physics, **83** (8) (1998) 4173–4179.
- [35] J. Fritsche, A. Klein und W. Jaegermann. *Thin film solar cells: Materials science at interfaces*. Advanced Engineering Materials, **7** (10) (2005) 914–920.
- [36] G. Bratina, L. Sorba, A. Antonini, R. Nicolini, G. Biasiol, A. Franciosi, J. Angelo und W. Gerberich. *Band offset and strain in CdTe-GaAs heterostructures*. Physical Review B, **48** (12) (1993) 8899.
- [37] A. Schwartzman und R. Sinclair. *Metastable and equilibrium defect structure on II-VI/GaAs interfaces*. Journal of Electronic Materials, **20** (1991) 805.
- [38] Y. Yan, R. Dhere, K. Jones und M. Al-Jassim. *Influence of substrate structure on the growth of CdTe thin films*. Journal of Applied Physics, **89** (11) (2001) 5944–5948.

- [39] H. Kramers. *Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung*. Z. Phys., **39** (1926) 828.
- [40] S. Fonash. *Solar Cell Device Physics*. Energy Science and Engineering: Resources, Technology, Management, Academic Press, New York, 1981.
- [41] S. Kar, S. Ashok und S. Fonash. *Evidence of tunnel-assisted transport in non-degenerated MOS and semiconductor-oxide-semiconductor diodes at room temperatur*. Journal Of Applied Physics, **51** (6) (1980) 3417.
- [42] D. Sathaiyaaand und S. Karmalkar. *Thermionic trap-assisted tunneling model and its application to leakage current in nitrided oxides and AlGaIn/GaN high electron mobility transistors*. Journal Of Applied Physics, **99**.
- [43] G. Parker und C. Mead. *The effect of trapping states on tunneling in metal-semiconductor junctions*. Applied Physics Letters, **14** (1) (1968) 22.
- [44] W. Shockley und W. Read. *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*. Physical Review, **87** (5) (1952) 835–842.
- [45] R. Hall und H. Woodbury. *Diffusion and Solubility of Phosphorus in CdTe and CdSe*. J. Appl. Phys., **39** (12) (1968) 5361.
- [46] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, T. Mayer, A. Klein und W. Jaegermann. *Interface engineering of chalcogenide semiconductors in thin film solar cells: CdTe as an example*. Materials Research Society Symposium, vol. 668. San Francisco, 2001.
- [47] R. Bube. *Photovoltaic Materials*, vol. Vol. 1 of *Properties of Semiconductor Materials*. Imperial College Press, London, 1998.
- [48] A. Zunger. *Practical doping principles*. Applied Physics Letters, **83** (1) (2003) 57–59.
- [49] S. Wei und S. Zhang. *Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe*. Physical Review B, **66** (15) (2002) art. no.–155211.
- [50] A. Compaan, J. Sites, R. Birkmire, C. Ferekides und A. Fahrenbruch. *Photovoltaics for the 21st Century*. Pennington, 1999.
- [51] S. Wei und S. Zhang. *First-principles study of doping limits of CdTe*. Phys. Status Solidi B-Basic Res., **229** (1) (2002) 305–310.

- [52] L. Partain. Solar Cells and their Applications. Wiley series in microwave and optical engineering, John Wiley & Sons, inc., New York, 1995.
- [53] A. Luque und S. Hegedus. Handbook of photovoltaics science and engineering. John Wiley & Sons Ltd., West sussex, 2003.
- [54] A. Klein. *Vorlesungsskript: Halbleitergrenzflächen* (2000).
- [55] Y. Roussillon, V. Karpov, D. Shvydka, J. Drayton und A. Compaan. *Back contact and reach-through diode effects in thin-film photovoltaics*. Journal Of Applied Physics, **96** (12) (2004) 7283–7288.
- [56] S. Demtsu und J. Sites. *Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells*. Thin Solid Films, **510** (1-2) (2006) 320–324.
- [57] P. Nollet, M. Burgelman und S. Degrave. *The back contact influence on characteristics of CdTe/CdS solar cells*. Thin Solid Films, **361** (2000) 293–297.
- [58] D. Batzner, M. Oszan, D. Bonnet und K. Bucher. *Device analysis methods for physical cell parameters of CdTe/Cds solar cells*. Thin Solid Films, **361** (2000) 288–292.
- [59] A. Niemegeers und M. Burgelman. *Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells*. Journal Of Applied Physics, **81** (6) (1997) 2881–2886.
- [60] Sarasin-Bank. *Solarenergie 2006 – Licht- und Schattenseiten einer boomenden Industrie*. Tech. rep. (2006).
- [61] A. Morales-Acevedo. *Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives*. Solar Energy, **80** (6) (2006) 675–681.
- [62] A. Kreuzmann und H. Felten. *Ein Herz für Solaranlagen*. Photon, **11** (2006) 51–54.
- [63] X. Wu, R. Dhere, D. Albin, T. Gessert, C. DeHart, J. Keane, A. Duda, T. Coutts, S. Asher, D. Levi, H. Moutinho, Y. Yan, T. Moriarty, S. Johnston, a. K. Emery und P. Sheldon. *High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells*. NCPV Program Review Meeting. Lakewood, Colorado, 2001.
- [64] X. Wu. *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*. Solar Energy, **77** (6) (2004) 803–814.

- [65] K. Ramanathan, M. Contreras, C. Perkins, S. Asher, F. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward und A. Duda. *Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> thin-film solar cells*. Progress in Photovoltaics, **11** (4) (2003) 225–230.
- [66] K. Chopra, P. Paulson und V. Dutta. *Thin-film solar cells: An overview*. Progress in Photovoltaics, **12** (2-3) (2004) 69–92.
- [67] R. Mitchell, C. Witt, R. King und D. Ruby. *PV Mat advances in the photovoltaic industry and the focus of future PV manufacturing R&D*. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002.
- [68] V. Fthenakis und E. Alsema. *Photovoltaics energy payback times, greenhouse gas emissions and external costs: 2004 - early 2005 status*. Progress in Photovoltaics, **14** (3) (2006) 275–280.
- [69] U. Rau und M. Schmid. *Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells-aspects of heterojunction formation*. Thin Solid Films, **387** (2001) 141.
- [70] J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thissen, A. Klein und W. Jaegermann. *Interface modification of CdTe thin film solar cell by CdCl<sub>2</sub> activation*. Thin Solid Films, **431/432** (2003) 267–271.
- [71] D. Rose, F. Hasoon, R. Dhere, D. Albin, R. Ribelin, X. Li, Y. Mahathongdy, T. Gessert und P. Sheldon. *Fabrication procedures and process sensitivities for CdS/CdTe solar cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **7** (1999) 331–340.
- [72] J. Fritsche, S. Gunst, A. Thissen, R. Gegenwart, A. Klein und W. Jaegermann. *CdTe thin films solar cells: The CdS/SnO<sub>2</sub> front contact*. Materials Research Society Symposium Proceedings, **668** (2001) H5.1.
- [73] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, T. Mayer, A. Klein und W. Jaegermann. *Band energy diagram of CdTe thin film solar cells*. Thin Solid Films, **403** (2002) 252–257.
- [74] W. Jaegermann, A. Klein, J. Fritsche, D. Kraft und B. Späth. *Interfaces in CdTe Solar Cells: From Idealized Concepts to Technology*. Materials Research Society Symposium Proceedings, **865** (2005) F6.1.
- [75] C. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian und D. Morel. *Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells*. Thin Solid Films, **480-481** (2005) 224–229.

- [76] R. Birkmire, W. Shafarman, E. E. Eser, S. Hegedus, B. B. E. McCandless, R. R. Aparicio und K. K. D. Dobson. *Processing materials, devices, and diagnostics for thin film photovoltaics: fundamental and manufacturability issues*. Tech. Rep. No. ADJ-1-30630-12, National Renewable Energy Laboratory (NREL) (2003).
- [77] A. Romeo, D. Batzner, H. Zogg, C. Vignali und A. Tiwari. *Influence of CdS growth process on structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **67** (1-4) (2001) 311–321.
- [78] M. Emziane, K. Durose, D. Halliday, A. Bosio und N. Romeo. *In situ oxygen incorporation and related issues in CdTe/CdS photovoltaic devices*. Journal Of Applied Physics, **100** (1).
- [79] B. McCandless und K. Dobson. *Processing options for CdTe thin film solar cells*. Solar Energy, **77** (6) (2004) 839–856.
- [80] K. Durose, P. Edwards und D. Halliday. *Materials aspects of CdTe/CdS solar cells*. Journal of Crystal Growth, **197** (3) (1999) 733–742.
- [81] K. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes und D. Cahen. *Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells*. Solar Energy Materials And Solar Cells, **62** (3) (2000) 295–325.
- [82] B. McCandless, M. Engelmann und R. Birkmire. *Interdiffusion of CdS/CdTe thin films: Modeling x-ray diffraction line profiles*. Journal of Applied Physics, **89** (1) (2001) 988–994.
- [83] K. Durose, D. Boyle, A. Abken, C. Ottley, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman, R. Wendt, J. Beier und D. Bonnet. *Key aspects of CdTe/CdS solar cells*. Physica Status Solidi B-Basic Research, **229** (2) (2002) 1055–1064.
- [84] Madelung. *Semiconductors-Basic Data*. 2nd revised Edition, Springer-Verlag, 1996.
- [85] D. Chadi. *Predictor of p-type doping in II-VI semiconductors*. Physical Review B, **59** (23) (1999) 15181–15183.
- [86] D. Chadi und K. Chang. *Energetics of DX-Center Formation in GaAs and  $Al_xGa_{1-x}As$  Alloys*. Physical Review B, **39** (14) (1989) 10063–10074.
- [87] S.-H. Wei und S. Zhang. *Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe*. Physical Review B, **66** (2002) 155211.

- [88] B. McCandless und J. Sites. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Cadmium Telluride Solar Cells, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 2003.
- [89] K. Krishna und V. Dutta. *In-situ CdCl<sub>2</sub>-treated CdTe film surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy*. Physica Status Solidi A-Applied Research, **201** (9) (2004) 2076–2081.
- [90] J. Hiie. *CdTe : CdCl<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> annealing process*. Thin Solid Films, **431** (2003) 90–93.
- [91] T. Schulmeyer, J. Fritsche, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann, M. Campo und J. Beier. *Effect of in situ UHV CdCl<sub>2</sub>-activation on the electronic properties of CdTe thin film solar cells*. Thin Solid Films, **431** (2003) 84–89.
- [92] B. McCandless, S. Hegedus, R. Birkmire und D. Cunningham. *Correlation of surface phases with electrical behavior in thin- film CdTe devices*. Thin Solid Films, **431** (2003) 249–256.
- [93] D. Kraft. Präparation und Charakterisierung von Dünnschichtmaterialsystemen für die Rückkontaktbildung bei polykristallinen Dünnschichtsolarzellen. Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [94] L. Brillson. Handbook on Semiconductors, Vol 1 (Editor P. Landsberg). North-Holland, Amsterdam, 1992, 281.
- [95] I. Dharmadasa. *Recent developments and progress on electrical contacts to CdTe, CdS and ZnSe with special reference to barrier contacts to CdTe*. Progress in Crystal Growth and Characterization, **36** (4) (1998) 249–290.
- [96] A. Klein, W. Jaegermann, J. Fritsche, R. Hunger, D. Kraft, F. Säuberlich, T. Schulmeyer und B. Späth. *Interfaces in Thin Film Solar Cells*. 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Orlando, Florida, 2005.
- [97] A. Klein, F. Säuberlich, B. Späth, T. Schulmeyer und D. Kraft. *Non-Stoichiometry and Electronic Properties of Interfaces*. Journal of Materials Science.
- [98] D. Kraft, A. Thissen, J. Broetz, S. Flege, M. Campo, A. Klein und W. Jaegermann. *Characterization of tellurium layers for back contact formation on close to technology treated CdTe surfaces*. J. Appl. Phys., **94** (5) (2003) 3589–3598.

- [99] J. Sarlund, M. Ritala, M. Leskela, E. Siponmaa und R. Zilliacus. *Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **44** (2) (1996) 177–190.
- [100] C. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj und D. Morel. *High efficiency CSSCdTe solar cells*. Thin Solid Films, **361** (2000) 520–526.
- [101] B. McCandless, J. Phillips und J. Titus. *Characterizing contacts to p-type CdTe in CdS/CdTe solar cells*. Convergence Record of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. 1998.
- [102] T. Dzhaferov, S. Yesilkaya, N. Canli und M. Caliskan. *Diffusion and influence of Cu on properties of CdTe thin films and CdTe/CdS cells*. Solar Energy Materials And Solar Cells, **85** (3) (2005) 371–383.
- [103] S. Feldman, R. Collins, V. Kaydanov und T. Ohno. *Effects of Cu in CdS/CdTe solar cells studied with patterned doping and spatially resolved luminescence*. Applied Physics Letters, **85** (9) (2004) 1529–1531.
- [104] D. Grecu, A. Compaan, D. Young, U. Jayamaha und D. Rose. *Photoluminescence of Cu-doped CdTe and related stability issues in CdS/CdTe solar cells*. J. Appl. Phys., **88** (5) (2000) 2490–2496.
- [105] I. Lyubomirsky, M. Rabinal und D. Cahen. *Room-temperature detection of mobile impurities in compound semiconductors by transient ion drift*. Journal Of Applied Physics, **81** (10) (1997) 6684–6691.
- [106] C. Corwine, A. Pudov, M. Gloeckler, S. Demtsu und J. Sites. *Copper inclusion and migration from the back contact in CdTe solar cells*. Solar Energy Materials And Solar Cells, **82** (4) (2004) 481–489.
- [107] Y. Soo, S. Huang, S. Kim, G. Kioseoglou, Y. Kao, A. Compaan, D. Grecu und D. Albin. *Effects of heat treatment on diffusion of Cu atoms into CdTe single crystals*. Appl. Phys. Lett., **76** (25) (2000) 3729–3731.
- [108] D. Grecu und A. Compaan. *Photoluminescence study of Cu diffusion and electromigration in CdTe*. Appl. Phys. Lett., **75** (3) (1999) 361–363.
- [109] H. Woodbury und M. Aven. *Some Diffusion and Solubility Measurements of Cu in CdTe*. Journal of Applied Physics, **39** (12) (1968) 5485.

- [110] H. Uda, S. Ikegami und H. Sonomura. *Annealing effect of  $\text{Cu}_2\text{Te}$ -Au contact to evaporated CdTe film on photovoltaic properties of CdS/CdTe solar cell*. Solar Energy Materials And Solar Cells, **50** (1-4) (1998) 141–146.
- [111] I. Visoly-Fisher, K. Dobson, J. Nair, E. Bezael, G. Hodes und D. Cahen. *Factors affecting the stability of CdTe/CdS solar cells deduced from stress tests at elevated temperature*. Advanced Functional Materials, **13** (4) (2003) 289–299.
- [112] D. Batzner, A. Romeo, M. Terheggen, M. Dobeli, H. Zogg und A. Tiwari. *Stability aspects in CdTe/CdS solar cells*. Thin Solid Films, **451-52** (2004) 536–543.
- [113] D. Cahen, G. Hodes und K. Gartsman. *Overcoming Degradation Mechanisms in CdTe Solar Cells*. Second Annual Report, August 1999 - August 2000 NREL/SR-520-29416, National Renewable Energy Laboratory (NREL) (2001).
- [114] P. Sutter, E. Sutter und T. Ohno. *High-resolution mapping of nonuniform carrier transport at contacts to polycrystalline CdTe/CdS solar cells*. Applied Physics Letters, **84** (12) (2004) 2100–2102.
- [115] S. Hegedus und B. McCandless. *CdTe contacts for CdTe/CdS solar cells: effect of Cu thickness, surface preparation and recontacting on device performance and stability*. Solar Energy Materials And Solar Cells, **88** (1) (2005) 75–95.
- [116] *ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams*.
- [117] T. Gessert, A. Mason, P. Sheldon, A. Swartzlander, D. Niles und T. Coutts. *Development of Cu-doped ZnTe as a back-contact interface layer for thin-film CdS/CdTe solar cells*. J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films, **14** (3) (1996) 806–812.
- [118] T. Gessert. *Effects of Cu from ZnTe:N contacts in CdS/CdTe cells*. 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference. Anchorage, Alaska, 2000.
- [119] A. Compaan, A. Gupta, J. Drayton, S. Lee und S. Wang. *14% sputtered thin-film solar cells based on CdTe*. Physica Status Solidi B-Basic Research, **241** (3) (2004) 779–782.
- [120] H. Wolf, F. Wagner und T. Wichert. *The unusual influence of intrinsic defects on the diffusion of Ag and Cu in CdTe*. Physica B-Condensed Matter, **340** (2003) 275–279.



- [121] J. Yun, K. Kim, D. Lee und B. Ahn. *Back contact formation using  $\text{Cu}_2\text{Te}$  as a Cu-doping source and as an electrode in CdTe solar cells*. Solar Energy Materials And Solar Cells, **75** (1-2) (2003) 203–210.
- [122] J. McCaldin, T. McGill und C. Mead. *Schottky Barriers on Compound Semiconductors - Role of Anion*. Journal of Vacuum Science & Technology, **13** (4) (1976) 802–806.
- [123] B. Späth, J. Fritsche, F. Sauberlich, A. Klein und W. Jaegermann. *Studies of sputtered ZnTe films as interlayer for the CdTe thin film solar cell*. Thin Solid Films, **480** (2005) 204–207.
- [124] D. Rioux, D. Niles und H. Hochst. *ZnTe - a Potential Interlayer to Form Low-Resistance Back Contacts in CdS/CdTe Solar-Cells*. J. Appl. Phys., **73** (12) (1993) 8381–8385.
- [125] S. Wei und A. Zunger. *Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals*. Applied Physics Letters, **72** (16) (1998) 2011–2013.
- [126] B. Späth. Gesputterte ZnTe-Schichten für den Rückkontakt der CdTe-Solarzelle. Diplomarbeit, TU Darmstadt (2003).
- [127] T. Duc, C. Hsu und J. Faurie. *Linearity (Commutativity and Transitivity) of Valence-Band Discontinuity in Heterojunctions with Te-Based II-VI Semiconductors - CdTe, HgTe, and ZnTe*. Physical Review Letters, **58** (11) (1987) 1127–1130.
- [128] O. Lang, R. Rudolph, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, J. Sanchez, A. Segura und A. Chevy. *Van der Waals Epitaxy of InSe Films for Photovoltaics*. 13. European Photovoltaic Solar Energy Conference (Editor H. Stephens). Nice, 1996.
- [129] T. Chu, S. Chu, F. Firszt und C. Herrington. *Deposition and Properties of Zinc Telluride and Cadmium Zinc Telluride Films*. Journal of Applied Physics, **59** (4) (1986) 1259–1263.
- [130] V. John, T. Mahalingam und J. Chu. *Synthesis and characterization of copper doped zinc telluride thin films*. Solid-State Electronics, **49** (1) (2005) 3–7.
- [131] T. Gessert, M. Romero, R. Dhere und S. Ashere. *Analysis of the ZnTe:Cu Contact on CdS/CdTe Solar Cells*. Tech. rep., NREL (2003).

- [132] M. Nishio, Q. Guo und H. Ogawa. *Ohmic contacts to p-type ZnTe using electrodeless Pd*. Thin Solid Films, **344** (1999) 508–511.
- [133] H. Bellakhder, A. Outzourhit und E. Ameziane. *Study of ZnTe thin films deposited by r.f. sputtering*. Thin Solid Films, **382** (1-2) (2001) 30–33.
- [134] T. Baron, K. Saminadayar und N. Magnea. *Nitrogen doping of Te-based II-VI compounds during growth by molecular beam epitaxy*. J. Appl. Phys., **83** (3) (1998) 1354–1370.
- [135] S. Zhang, S. Wei und A. Zunger. *A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds*. J. Appl. Phys., **83** (6) (1998) 3192–3196.
- [136] S. Zhang. *The microscopic origin of the doping limits in semiconductors and wide-gap materials and recent developments in overcoming these limits: a review*. J. Phys.-Condes. Matter, **14** (34) (2002) R881–R903.
- [137] J. Han, T. Stavrinides, M. Kobayashi, R. Gunshor, M. Hagerott und A. Nurmikko. *Heavy P-Doping Of Znte By Molecular-Beam Epitaxy Using A Nitrogen Plasma Source*. Applied Physics Letters, **62** (8) (1993) 840–842.
- [138] A. Maqsood und M. Shafique. *Properties of Cu-doped ZnTe thin films prepared by closed space sublimation (CSS) techniques*. Journal of Materials Science, **39** (3) (2004) 1101–1103.
- [139] T. Baron, K. Saminadayar und N. Magnea. *Nitrogen Doping of Tellurium-Based II-VI Compounds During Growth by Molecular-Beam Epitaxy*. Appl. Phys. Lett., **67** (20) (1995) 2972–2974.
- [140] T. Baron, K. Saminadayar und S. Tatarenko. *Plasma nitrogen doping efficiency in molecular beam epitaxy of tellurium-based II-VI compounds*. J. Cryst. Growth, **159** (1-4) (1996) 271–275.
- [141] T. Baron, K. Saminadayar, S. Tatarenko, H. Lugauer, A. Waag und G. Landwehr. *Nitrogen doping in molecular-beam epitaxy growth of II-VI semiconductors*. J. Cryst. Growth, **185** (1998) 415–418.
- [142] T. Baron, S. Tatarenko, K. Saminadayar, N. Magnea und J. Fontenille. *Plasma Nitrogen Doping of ZnTe, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te, and CdTe by Molecular-Beam Epitaxy*. Appl. Phys. Lett., **65** (10) (1994) 1284–1286.

- [143] S. Tatarenko, T. Baron, A. Arnoult, J. Cibert, M. Grun, A. Haury, Y. dAubigne, A. Wasiela und K. Saminadayar. *Nitrogen doping of Te-based II-VI compounds*. J. Cryst. Growth, **175** (1997) 682–687.
- [144] J. Drayton, C. Taylor, A. Gupta und A.D. Compaan. *Optical, structural and transport properties of reactively sputtered ZnTe:N*. 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Anchorage, 2000.
- [145] J. Drayton, A. Gupta und A. Compaan. *Properties of RF Sputtered ZnTe:N films for back contact to CdS/CdTe Solar Cells*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc, **668**.
- [146] K. Makhratchev, K. Price, X. Ma, D. Simmons, J. Drayton, K. Ludwig, A. Gupta, R. Bohn und A. Compaan. *ZnTe:N back contacts to CdS/CdTe solar cells*. 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaics Specialists Conference. Department of Physics and Astronomy, Anchorage, 2000.
- [147] A. Nouhi, R. Stirn, P. Meyers und C. Liu. *High-Efficiency CdTe Thin-Film Solar-Cells Using Metalorganic Chemical Vapor-Deposition Techniques*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, **7** (3) (1989) 833–836.
- [148] J. Drayton und V. Parikh. *Sputtered ZnTe:N and ZnO:Al for Solar Cells Electrodes and Recombination Junctions*. University of Toledo, 2003.
- [149] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo und V. Canevari. *A highly efficient and stable CdTe CdS thin film solar cell*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **58** (2) (1999) 209–218.
- [150] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari und A. Podesta. *Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells*. Solar Energy, **77** (6) (2004) 795–801.
- [151] A. Abken und O. Bartelt. *Sputtered Mo/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Ni/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> layers as back contacts for CdTe/CdS solar cells*. Thin Solid Films, **403** (2002) 216–222.
- [152] A. Abken. *Electrodeposition of Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> layers and chemical stability of Mo/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> systems*. Journal Of Materials Science Letters, **21** (11) (2002) 845–847.
- [153] T. Schmidt, K. Durose, C. Rothenhausler und M. Lerch. *Chemical stability of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> back contacts to CdS/CdTe solar cells*. Thin Solid Films, **361** (2000) 383–387.

- [154] A. Abken. *Chemical stability of sputtered Mo/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Ni/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> layers in view of stable back contacts for CdTe/CdS thin film solar cells*. Solar Energy Materials And Solar Cells, **73** (4) (2002) 391–409.
- [155] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi und V. Canevari. *Back contacts to CSS-CdS/CdTe solar cells and stability of performances*. Thin Solid Films, **361** (2000) 327–329.
- [156] A. Zappettini, F. Bissoli, E. Gombia, A. Bosio und N. Romeo. *Characterization of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ohmic contacts on p-type CdTe single crystals*. IEEE Transactions On Nuclear Science, **52** (5) (2005) 1961–1963.
- [157] M. Köntges. Doktorarbeit, Universität Oldenburg (2002).
- [158] T. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger und W. Jaegermann. *Elementary processes at semiconductor/electrolyte interfaces: Perspectives and limits of electron spectroscopy*. Applied Surface Science, **252** (1) (2005) 31–42.
- [159] Göpel/Ziegler. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig, 1994.
- [160] P. Vitalij Pecharsky. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, New York, 2005.
- [161] C. David B. Williams. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. Springer Netherlands, New York, 1996.
- [162] D. Dale E. Newbury. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, vol. 3rd. Kluwer Academic Publishers, New York, Dez. 2002.
- [163] M. F. Ernst. *High-Resolution Imaging and Spectrometry of Materials*, vol. 1. Springer, Berlin, 2002.
- [164] M. Seah und W. Dench. *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surface and Interface Analysis, **1** (1) (2004) 2–11.
- [165] S. Tanuma, C. Powell und D. Penn. *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFPs) IV. Evaluation of Calculated IMFPs and of the Predictive Imfp Formula TPP-2 for Electron Energies between 50 and 2000 eV*. Surface and Interface Analysis, **20** (1) (1993) 77–89.

- [166] S. Tanuma, C. Powell und D. Penn. *Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation*. Surface and Interface Analysis, **35** (3) (2003) 268–275.
- [167] J. Moulder, W. Strickle, P. Sobol und K. Bombe. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Minnesota, 1995.
- [168] H. Wanga und J. Zhou. *Numerical conversion between the Pearson VII and pseudo-Voigt functions*. Journal of Applied Crystallography, **38** (5) (2005) 830–832.
- [169] P. Thompson, D. Cox und J. Hastings. *Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-Ray Data from  $Al_2O_3$* . Journal of Applied Crystallography, **20** (1987) 79–83.
- [170] G. Margaritondo. *Characterization of Heterojunction Parameters by Soft-X-Ray Photoemission Spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, **3** (3) (1985) 829–834.
- [171] F. Capasso und G. Magaritondo. Heterojunktion Band Discontinuities. North-Holland, Amsterdam, 1987.
- [172] G. Margaritondo. *Heterojunction Band Discontinuities - a Fundamental Problem in Solid-State Science*. Journal of Vacuum Science & Technology B, **11** (4) (1993) 1362–1369.
- [173] J. Waldrop, R. Grant, S. Kowalczyk und E. Kraut. *Measurement of Semiconductor Heterojunction Band Discontinuities by X-Ray Photoemission Spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, **3** (3) (1985) 835–841.
- [174] D. Friedman, G. Carey, I. Lindau und W. Spicer. *Effect of Different Cation-Anion Bond Strengths on Metal Ternary-Semiconductor Interface Formation -  $Cu/Hg_{0.75}Cd_{0.25}Te$  and  $Cu/CdTe$* . Physical Review B, **34** (8) (1986) 5329–5342.
- [175] D. Friedman, I. Lindau und W. Spicer. *Noble-metal-CdTe interface formation*. Physical Review B, **37** (1988) 731.
- [176] J. Fritsche. Halbleitergrenzflächen polykristalliner CdTe-Dünnschichtsolarzellen. Ph.D. thesis, TU Darmstadt (2003).
- [177] H. Michaelson. *Work Function of Elements and Its Periodicity*. J. Appl. Phys., **48** (11) (1977) 4729–4733.

- [178] B. Späth, K. Lakus-Wollny, J. Fritsche, A. Klein, C. Ferekides und W. Jaegermann. *Surface science studies of Cu containing back contacts for CdTe solar cells*. Thin Solid Films, **515** (15) (2007) 6172–6174.
- [179] S. Kashida, W. Shimosaka, M. Mori und D. Yoshimura. *Valence band photoemission study of the copper chalcogenide compounds,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Cu}_2\text{Te}$* . Journal Of Physics And Chemistry Of Solids, **64** (12) (2003) 2357–2363.
- [180] Y. Gassenbauer, R. Schafranek, A. Klein, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke und R. Schlögl. *Surface states, surface potentials and segregation at surfaces of tin-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$* . Physical Review B, **73** (2006) 245312.
- [181] G. Sorokin, Y. Papshev und P. Oush. *Photoconductivity of  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Cu}_2\text{Te}$* . Soviet Physics Solid State, USSR, **7** (7) (1966) 1810.
- [182] D. Zhu, K. Tang, M. Song und M. Tu. *Effects of annealing process on electrical conductivity and mechanical property of Cu-Te alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **16** (2) (2006) 459–462.
- [183] B. Späth, J. Fritsche, A. Klein und W. Jaegermann. *Nitrogen doping of ZnTe and its influence on CdTe/ZnTe interfaces*. Applied Physics Letters, **90** (6).
- [184] I. Kim, Y. Kim, J. Hong, K. Oh, D. Shin, E. Kim, I. Choi, G. Chang, S. Kim und M. Park. *The photoluminescence study on thermally annealed ZnTe/CdTe heterostructure interface*. **34** (1999) S482–S487.
- [185] Y. Kim, I. Kim, S. Lee, K. Oh, S. Hong, S. Kim und M. Park. *A study on photoluminescence of interface layer of ZnTe/CdTe heterostructure*. J. Cryst. Growth, **214** (2000) 225–228.
- [186] D. Baetzner, A. Romeo, H. Zogg, R. Wendt und A. Tiwari. *Development of efficient and stable back contacts on CdTe/CdS solar cells*. Thin Solid Films, **387** (1-2) (2001) 151–154.
- [187] F. Säuberlich. *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten*. Ph.D. thesis, TU Darmstadt (2006).
- [188] G. Venkata Rao, F. Säuberlich und A. Klein. *Influence of Mg content on the band alignment at CdS/(Zn,Mg)O interfaces*. Applied Physics Letters, **87** (2005) 032101.

- [189] N. Amin, T. Isaka, A. Yamada und M. Konagai. *Highly efficient 1  $\mu\text{m}$  thick CdTe solar cells with textured TCOs*. Solar Energy Materials And Solar Cells, **67** (1-4) (2001) 195–201.
- [190] A. Compaan, A. Gupta, S. Lee, S. Wang und J. Drayton. *High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells*. Solar Energy, **77** (6) (2004) 815–822.





# Anhang



---

## Danksagung

Ich danke allen, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Den folgenden Personen gilt dabei mein besonderer Dank:

Herrn Prof. Dr. W. Jaegermann für die Ermöglichung, diese Arbeit durchzuführen und für die zahlreichen Anregungen bei den Gruppenbesprechungen,

Herrn Prof. Dr. H. von Seggern für die Erstellung des Zweitgutachtens,

meinem Betreuer Dr. Jochen Fritsche für die hilfreiche Unterstützung beim Aufbau der verschiedenen Anlagen und bei allen erdenklichen Problemen, die bei der Durchführung dieser Arbeit aufgetreten sind,

meinem Betreuer PD Dr. Andreas Klein für die Hilfe bei wissenschaftlichen Fragestellungen,

meiner Kollegin und Banknachbarin Yvonne Gassenbauer, die immer bereit war, zur Lösung jeglicher kleinen und großen Schwierigkeiten beizutragen,

Johannes Luschitz, Gabi Haindl, Kerstin Lakus-Wollny, Bastian Siepchen, Alizrea Barati und Dr. G. Venkata Rao für die großartige Zusammenarbeit im Rahmen des CdTe-Projekts,

Dr. Ralf Hunger für die Unterstützung bei den Messzeiten am Berliner Synchrotron Bessy II,

Ulrike Kunz für der Hilfe bei der Präparation und Analyse der TEM-Proben,

nicht zuletzt allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Freund Kristian bedanken, der mit seiner Liebe und Unterstützung ganz besonders zu dieser Arbeit beigetragen hat. Ebenso danke ich meinen Eltern sowie Ulla und Rainer.



---

# Lebenslauf

## **Persönliche Daten:**

Name: Bettina Ute Ilsetraut Späth  
Geburtstag: 24. März 1978  
Geburtsort: Darmstadt  
Nationalität: Deutsch

## **Schulausbildung:**

1984-1988 Hemsbergschule in Bensheim  
1988-1997 Altes Kurfürstlichen Gymnasium in Bensheim  
1997 Abschluß mit Abitur im Juni

## **Studium:**

1997-1998 Studium der Elektrotechnik an der TU Darmstadt  
1998-2003 Studium der Materialwissenschaften an der TU Darmstadt  
2003 Diplom, Note: *gut*  
Seit 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Oberflächen-  
forschung am Institut für Materialwissenschaft der TU  
Darmstadt (bei Prof. Dr. rer.nat. W. Jaegermann).



---

# Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Veröffentlichungen

**A. Klein, H. Dieker, B. Späth, P. Fons, A. Kolobov, Ch. Steimer, M. Wuttig**

*Changes in electronic structure and chemical bonding upon crystallization of the phase change material  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$*

Physical Review Letters (submitted).

**B. Späth, F. Kopnov, H. Cohen, A. Zak, Y. Feldman, R. Tenne, A. Moskhovich, L. Rapoport, W. Jaegermann**

*X-ray photoelectron spectroscopy and tribology studies of annealed fullerene-like  $\text{WS}_2$  nanoparticles*

The Royal Society of Chemistry (submitted).

**B. Späth, K. Lakus-Wollny, J. Fritsche, C.S. Ferekides, A. Klein, W. Jaegermann**

*Surface science studies of Cu containing back contacts for CdTe solar cells*

Thin Solid Films **515**(15) 2007.

**B. Späth, J. Fritsche, A. Klein and W. Jaegermann**

*Nitrogen doping of ZnTe and its influence on CdTe/ZnTe interfaces*

Applied Physics Letters **90**(6) 2007.

**A. Klein, F. Säuberlich, B. Späth, T. Schulmeyer, D. Kraft**

*Non-stoichiometry and electronic properties of interfaces*

Journal of Materials Science (accepted for publication).

**J. Fritsche, D. Kraft, B. Späth, A. Thißen, A. Klein und W. Jaegermann**

*DAISY-SOL (DArmstädter Integriertes SYstem für SOLarzellenforschung)*

Workshopband Photovoltaik: Materialforschung in Deutschland, p. 254-265 (2005)

**A. Klein, W. Jaegermann, J. Fritsche, R. Hunger, D. Kraft, F. Säuberlich, T. Schulmeyer and B. Späth**

*Interfaces in Thin Film Solar Cells*

---

Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 205-210 (2005).

**W. Jaegermann, A. Klein, J. Fritsche, D. Kraft and B. Späth**

*Interfaces in CdTe Solar Cells: From Idealized Concepts to Technology*

Materials Research Society Symposium Proceedings 865, F6.1 (2005).

**B. Späth, J. Fritsche, A. Klein and W. Jaegermann**

*p-ZnTe for Back Contacts to CdTe Thin Film Solar Cells*

Materials Research Society Symposium Proceedings 865, F8.3 (2005).

**B. Späth, J. Fritsche, F. Säuberlich, A. Klein, W. Jaegermann**

*Studies of sputtered ZnTe films as interlayer for the CdTe thin film solar cell*

Thin Solid Films **480-481** (204-207) (2005).

**B. Späth, J. Fritsche, A. Klein, W. Jaegermann**

*Schottky barrier formation and interdiffusion at CdTe/metal interfaces*

Bessy Jahresbericht 2005.

**B. Späth, J. Luschitz, J. Fritsche, A. Klein, W. Jaegermann**

*DAISY-SOL-Darmstadt Integrated System for Solar energy research*

Annual Report-Faculty Materials Science 2004.

**B. Späth, J. Fritsche, A. Klein, W. Jaegermann**

*Eigenschaften dotierter ZnTe:N-Schichten*

TU Darmstadt Jahresbericht 2004.

**D. Kraft, B. Späth, A. Thißen, A. Klein, and W. Jaegermann**

*Chemical and Electronic Properties of Metal/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/ CdTe Contacts for CdTe Thin Film Solar Cells Studied by Photoelectron Spectroscopy*

Materials Research Society Symposium Proceedings 763, B3.3 (2003).

**D. Kraft, B. Späth, A. Thißen, A. Klein and W. Jaegermann**

*Chemical and electronic properties of CdTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/metal contacts for CdTe thin film solar cells studied by photoelectron spectroscopy*

Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Osaka, 2003).

## Konferenzbeiträge

**B. Späth, K. Lakus-Wollny, J. Fritsche, C.S. Ferekides, A. Klein, W. Jaegermann**

*Surface science studies of Cu containing back contacts for CdTe solar cells*



---

Spring Meeting of the European Materials Research Society, Nice, 2006. (Poster)

**B. Späth, J. Fritsche, A. Klein, W. Jaegermann**

*ZnTe:N Films as Back Contact for CdTe Thin Film Solar Cell*

20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 2005. (Vortrag)

**B. Späth, J. Fritsche, A. Klein, W. Jaegermann**

*Studies of sputtered ZnTe films as interlayer for thin film solar cell*

Spring Meeting of the European Materials Research Society, Strassbourg, 2004. (Poster)



---

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 1. Juni 2007

Bettina Späth